

SÉRIE A, N° 547

N° D'ORDRE :

1271.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Gaston BOIZARD,

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Agréé de Physique,
Préparateur à la Sorbonne.

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DANS LES MÉLANGES
D'ACIDE OU DE BASE ET D'EAU.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Juin 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,

PERRIN,

MATIGNON,

Président.

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

SÉRIE A, N° 547

N° D'ORDRE :

1271.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

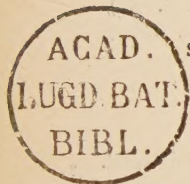
PAR

M. Gaston BOIZARD,

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Agrége de Physique,
Préparateur à la Sorbonne.

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DANS LES MÉLANGES
D'ACIDE OU DE BASE ET D'EAU.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues le 12^e Juin 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY.
PERRIN,
MATIGNON,

Président.

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	N.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Embryologie.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MES PARENTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR BOUTY,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

DANS LES

MÉLANGES D'ACIDE OU DE BASE ET D'EAU.

INTRODUCTION.

Dans un important Mémoire *Sur la conductibilité électrique des solutions salines très étendues* M. Bouty ⁽¹⁾ a énoncé comme résultat de ses recherches la loi des conductibilités moléculaires : « Tous les sels dont l'électrolyse est normale, c'est-à-dire produit une égale diminution de la concentration du sel autour de chaque électrode, ont même conductibilité moléculaire limite. » Cette loi, tout aussi importante que celle de Kohlrausch ⁽²⁾ reliant la conductibilité limite aux nombres de transport des ions, paraît s'appliquer à toute espèce de dissolvants, conducteurs ou non; en particulier, M. Bouty a montré qu'elle

⁽¹⁾ BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. III, 1884; *Journal de Physique*, t. III, 1884.

⁽²⁾ KOHLRAUSCH, *Wiedemann Annalen*, t. VI, 1879 et t. XXVI, 1885.

s'étendait à l'acide azotique ⁽¹⁾, et il lui a donné la forme générale suivante : « Toute molécule électrolytique possède, dans un solvant donné, une même conductibilité électrique, caractéristique du solvant, pourvu qu'on n'introduise la substance étrangère qu'en quantité assez minime pour ne pas altérer sensiblement la densité du dissolvant. »

Sur les indications de M. Bouty, j'avais entrepris l'étude des mélanges d'acide et d'eau fonctionnant comme solvants ; mon but était de rechercher si la loi pouvait s'étendre à ces mélanges et, dans le cas où elle ne serait pas vérifiée, de l'utiliser pour déterminer la nature des composés formés ou la proportion des équilibres obtenus ⁽²⁾. J'opérai d'abord sur un hydrate cristallisable d'acide sulfurique, l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, et je fus tout surpris de constater, en mars 1905, que tous les électrolytes ajoutés à ce solvant provoquaient une diminution de conductibilité au lieu de l'augmentation à laquelle on pouvait s'attendre ; le corps étudié, qui semble être, en effet, un composé bien défini, s'obtenant parfaitement cristallisé, devait se comporter comme un corps pur, c'est-à-dire donner des solutions plus conductrices que lui-même, cela d'autant plus qu'il présente, parmi les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, une conductibilité minima. Comme l'addition d'eau ou d'acide plus concentré provoquait une augmentation de conductibilité, la méthode de mesure ne pouvait pas être suspectée. Je poursuivis donc l'étude commencée et je constatai que, non seulement l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, mais encore les mélanges d'acides forts ou de bases fortes et d'eau pouvaient donner, avec les électrolytes, des solu-

(¹) BOUTY, *Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductibilités moléculaires* (Mémoires publiés par la Société Philomathique à l'occasion du centenaire de sa fondation, 1888).

(²) BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, 1888.

tions moins conductrices que le solvant correspondant.

Il y a, pour ces mélanges, deux points d'inversion, c'est-à-dire deux pourcentages en acide (ou en base), l'un très élevé, l'autre très faible, entre lesquels la diminution de conductibilité peut s'observer. Au delà, le solvant se comporte comme un corps pur, donnant des solutions plus conductrices.

L'existence du point d'inversion des solutions étendues a pu être entrevue avant ces recherches; elle peut se déduire des Tableaux publiés par quelques expérimentateurs; mais ce n'est qu'au cours de mon travail, et en même temps que moi, que M. Hollard l'a nettement indiquée ⁽¹⁾.

La diminution de conductibilité des solutions conductrices avait déjà été obtenue d'une autre manière. Arrhénius ⁽²⁾, en 1892, étudiant l'influence des non-électrolytes sur la conductibilité des solutions aqueuses, avait trouvé que leur addition provoquait une diminution, aussi bien de la conductibilité que de la fluidité, fonction de la nature de la solution et du non-électrolyte ajouté. Pour les solutions fortement dissociées, la variation provient surtout du changement de la vitesse de migration des ions; pour celles qui le sont faiblement, il se produit en même temps une rétrogradation du nombre des ions. Il peut se former aussi, comme le suppose Hantzsch ⁽³⁾, soit des ions complexes, soit des actions mutuelles entre la partie non dissociée et le non-électrolyte.

Je ne m'occuperai pas, dans ce travail, de l'addition des non-électrolytes aux solutions d'acides ou de bases; les travaux d'Arrhénius ont été complétés, en effet, par

(1) HOLLARD, Soutenance de Thèse, déc. 1905. — Sociétés de Chimie et de Physique, mai 1906.

(2) ARRHÉNIUS, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IX, 1892

(3) HANTZSCH, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXV, 1900.

de nombreux expérimentateurs, parmi lesquels je citerai Wakeman ⁽¹⁾, Holland ⁽²⁾, Strindberg ⁽³⁾, Schall ⁽⁴⁾, etc.

HISTORIQUE.

Les recherches sur les dissolvants autres que l'eau sont trop nombreuses pour que je puisse les rappeler ici. La plupart sont du reste résumées ou signalées dans un excellent article de Dutoit ⁽⁵⁾ et dans les nombreux Mémoires de Walden ⁽⁶⁾. J'indiquerai seulement les travaux les plus importants faits sur les mélanges d'acides ou de bases et d'eau, ou sur ces corps à l'état pur.

Acide sulfurique. — Pour les solutions étendues d'acides ou de bases, les études ont été faites en général en mélangeant volumes égaux de ces solutions et de solutions du corps étudié. Or j'ai montré (*voir* le commencement du Chapitre IV) que la conductibilité trouvée est la même, soit que l'on mélange les solutions, soit que l'on ajoute même poids du corps pur à la même quantité d'acide ou de base diluée dans un volume double. (La variation de volume produite par l'addition de la faible quantité du corps est en effet négligeable.) C'est en comparant la conductibilité des mélanges étudiés par les divers expérimentateurs à celle du solvant contenant, pour le même volume que le mélange, la même quantité d'acide ou de base, que je déduis les variations identiques qui auraient été obtenues par addition de l'électrolyte pur.

(1) WAKEMAN, *Zeit. für phys. Ch.*, t. XI, 1893.

(2) J. HOLLAND, *Wied. Ann.*, t. L, 1893.

(3) STRINDBERG, *Zeit. für phys. Ch.*, t. XIV, 1894.

(4) SCHALL, *Ibid.*, t. XIV, 1894.

(5) DUTOIT, *Journal de Chimie physique*, 1903.

(6) WALDEN, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XLII, 1902; t. XLIII et XLVI, 1903; t. LIV et LV, 1906. — *Zeit. für anorg. Chemie*, t. XXV, 1900; t. XXIX, 1901; t. XXX, 1902.

M. Bouty ⁽¹⁾, le premier, appliquant sa méthode électrométrique à l'étude des équilibres chimiques, a mesuré la conductibilité des mélanges en proportions variables et à diverses températures d'acide sulfurique et de sulfate de potassium, les solutions contenant environ $\frac{1}{10}$ d'équivalent-gramme par litre. L'addition du sel donne une solution plus conductrice que le solvant, et la comparaison des deux conductibilités a permis à l'auteur de déterminer les quantités de bisulfate formées dans les liqueurs. Ces expériences furent reprises par Chroustchoff ⁽²⁾ en utilisant la même méthode électrométrique; il étudia en plus les mélanges d'acide sulfurique et de sulfate de magnésium, et obtint aussi une augmentation de conductibilité. Les mêmes résultats se retrouvent dans les travaux de Sabat ⁽³⁾, sur les mélanges de solutions étendues d'acide sulfurique avec les solutions étendues d'acide chlorhydrique, azotique ou phosphorique. La conclusion générale est la même : « L'addition à l'acide sulfurique étendu d'un électrolyte fort à l'état pur augmente sa conductibilité. » De plus, l'augmentation de conductibilité est sensiblement proportionnelle à la quantité de matière ajoutée pourvu qu'elle soit très faible, et cette règle est d'autant mieux vérifiée que les solutions sont plus étendues.

Hofmann ⁽⁴⁾ a dressé quelques Tableaux de conductibilité des mélanges d'acide sulfurique contenant jusqu'à 17 équivalents-grammes par litre avec les acides phosphorique, chlorhydrique ou iodhydrique. On peut en déduire que l'addition de ce deuxième acide diminue la conductibilité du solvant, tant que la concentration est supérieure à une certaine limite, fonction de la nature de l'acide ajouté.

(1) BOUTY, *Journal de Phys.*, t. VI, 1887; *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, 1888.

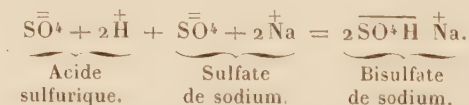
(2) CHROUTSCHOFF, *Comptes rendus*, t. CVIII, 1889.

(3) SABAT, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XLI, 1903.

(4) HOFMANN, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XLV, 1903.

M. Hollard⁽¹⁾, au cours de ses intéressantes recherches sur l'électrolyse, remarquant que le sulfate de soude en solution sulfurique paraissait relever pour l'hydrogène la tension de polarisation (différence de potentiel minima permettant d'effectuer la séparation électrolytique de ce gaz), a été amené à étudier les conductibilités des solutions contenant de 10^g à 250^g d'acide sulfurique par litre, auxquelles il ajoutait, en proportions variables, divers sulfates : ceux de sodium, de magnésium, de zinc, de cuivre et d'ammonium. Avec le sulfate de sodium, il a obtenu une augmentation de conductibilité, tant que la concentration de l'acide était inférieure à 30^g par litre; pour cette dernière concentration, la conductibilité reste constante, quelle que soit la quantité de sulfate ajouté; enfin, pour des concentrations plus fortes, l'addition du sel diminue la conductibilité. Les mêmes phénomènes se retrouvent avec les autres sulfates; mais, avec celui d'ammonium, l'isoconductibilité n'a lieu que pour l'acide à 80^g par litre.

L'auteur donne de ces faits la théorie suivante : comme les ions SO_4^{--} ne diminuent pas (on en ajoute, en effet, de nouveaux sous forme de sulfates), les variations observées sont dues à la disparition partielle des ions H^+ , entrant dans une combinaison complexe $\text{SO}_4^{--}\text{H}^+$, comme l'indique la réaction :



Avec des solutions suffisamment étendues, le complexe $\text{SO}_4^{--}\text{H}^+$ se dissocie en ions SO_4^{--} et H^+ , c'est-à-dire redonne les ions de l'acide sulfurique, et cette dissociation est d'au-

(¹) HOLLARD, *loc. cit.*

tant plus forte que l'acide est plus étendu; l'addition de sulfate peut donc augmenter la conductibilité jusqu'à un pourcentage de l'acide variable avec la nature de ce sulfate.

Mes résultats sont différents de ceux de M. Hollard; je n'ai jamais trouvé pour les sulfates neutres étudiés de courbes d'isoconductibilité, et les points d'inversion ne se trouvent pas aux concentrations de l'acide qu'il a indiquées. De plus, la théorie proposée ne permet pas d'expliquer la diminution de conductibilité constatée aussi dans le cas des bisulfates. Il est probable que les divergences tiennent à la méthode de mesure, M. Hollard mesurant directement les conductibilités par la méthode ordinaire de Kohlrausch, tandis que la méthode que j'ai employée donne les rapports des conductibilités avec une très grande précision. Il n'en reste pas moins acquis que M. Hollard a annoncé, en même temps que moi, la diminution de conductibilité par addition d'un électrolyte.

J'ai dit *annoncé*. En 1889, en effet, M. Bouty ⁽¹⁾, étudiant la conductibilité et le mode d'électrolyse des solutions concentrées d'acide sulfurique, avait mesuré la variation de conductibilité produite par addition de sulfate de potassium à l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, et avait trouvé une diminution; mais, comme cela ne semblait avoir aucun rapport avec l'étude que se proposait de faire M. Bouty, il ne le publia pas, et je ne dois qu'à sa bienveillance de connaître la première observation qui fut faite du phénomène que j'ai entrepris d'étudier.

L'acide sulfurique concentré se rapprochant, autant qu'il est possible de le faire, de la formule SO^4H^2 , a enfin servi de solvant dans les recherches de Walden ⁽²⁾. Il a dressé le Tableau des variations de conductibilité données

⁽¹⁾ BOUTY, *Comptes rendus*, t. CVIII, 1889.

⁽²⁾ WALDEN, *Zeit. für anorg. Chemie*, t. XXIX, 1902.

par l'acide monochloracétique et divers sels : chlorure de baryum, acétate et pyrophosphate de sodium, sulfate de strontium, à la concentration de $\frac{4}{32}$ de molécule par litre, et étudié la variation moléculaire avec la dilution dans le cas des sulfates de sodium et de baryum.

Les conclusions de l'auteur sont les suivantes : l'acide SO^4H^2 est un ionisant, et un ionisant meilleur que l'eau ; mais il présente cette anomalie que la conductibilité moléculaire des sels qui y sont dissous décroît quand la dilution croît, ce qui paraît dû à la nature chimique de l'acide sulfurique. Je m'occuperai à nouveau de ce travail au Chapitre III, car j'ai eu à le compléter au cours de mes recherches.

Mélanges d'eau, d'acide sulfurique et d'acide azotique. — Schaposchnikow ⁽¹⁾ a étudié ces mélanges que l'on emploie constamment pour la nitration de la glycérine, de la cellulose et autres matières organiques. Il a déterminé, outre la densité, la tension de vapeur, et la composition des vapeurs de ces mélanges, les conductibilités obtenues par addition, soit à l'acide azotique de densité 1,48, soit à celui de densité 1,40, de quantités variables d'acide sulfurique pur. Des Tableaux publiés, j'ai pu tirer les conclusions suivantes : *L'addition d'acide sulfurique pur à l'acide azotique de concentration voisine de 80 pour 100 diminue sa conductibilité; de même l'addition d'acide azotique pur aux mélanges d'acide sulfurique et d'eau diminue leur conductibilité tant que le pourcentage en acide sulfurique reste compris entre 5 et 97 pour 100* ⁽²⁾; *au delà de ces deux limites, on observe au contraire une augmentation de conductibilité.*

Acide azotique. — Les recherches faites en solution

⁽¹⁾ SCHAPOSCHNIKOW, *Zeit. für phys. Chemie*, t. LI et LIII, 1905.

⁽²⁾ Acide x pour 100 veut dire un mélange contenant x grammes d'acide pur pour 100^{es} du mélange d'acide et d'eau.

étendue [BOUTY ⁽¹⁾, *Mélanges d'azotate de potassium et d'acide azotique*; SABAT ⁽²⁾, *Mélanges d'acide azotique avec les acides chlorhydrique ou sulfurique*], ont confirmé les conclusions données pour l'acide sulfurique : *L'addition d'un électrolyte fort à une solution étendue d'acide azotique et d'eau augmente sa conductibilité.*

Les solutions plus concentrées peuvent donner lieu à une diminution, comme nous l'a montré l'analyse du Mémoire de Schaposchnikow.

Enfin, l'acide azotique très concentré se comporte comme un solvant très semblable à l'eau. Cela résulte des recherches de M. Bouty. Dans un important Mémoire déjà cité ⁽³⁾, le premier en date sur les acides purs employés comme solvants, et qui n'a de comparable que celui de Walden et Cerntnerszwer sur l'acide sulfureux liquide ⁽⁴⁾, l'auteur a étudié la conductibilité des azotates alcalins dissous dans un acide correspondant à peu près à la formule $\text{AzO}^3\text{H} + \frac{1}{20}\text{H}^2\text{O}$. Les solutions obtenues sont beaucoup plus conductrices que le solvant; l'accroissement observé est d'abord proportionnel à la quantité de sel ajouté, passe par un maximum et décroît ensuite pour des solutions très concentrées, contenant probablement des composés définis d'azotate et d'acide. Le calcul des accroissements moléculaires donnés par des liqueurs ne contenant pas plus de $\frac{3}{100}$ de molécule d'azotate par litre permet de constater que ces accroissements sont les mêmes pour les azotates de potassium, d'ammonium, de rubidium et de thallium, et leur valeur est un peu supé-

⁽¹⁾ BOUTY, *Journ. de Phys.*, t. VI, 1887.

⁽²⁾ SABAT, *loc. cit.*

⁽³⁾ BOUTY, *Mémoires de la Société philomathique*, 1888; *Journ. de Phys.*, t. VII, 1888.

⁽⁴⁾ WALDEN et CERNTHERSZWER, *Zeit. für anorg. Chemie*, t. XXX, 1902.

rieure à celle de la conductibilité moléculaire des mêmes sels dans l'eau. Ce résultat a amené M. Bouty à la généralisation, énoncée au début de ce Chapitre, de la loi des conductibilités moléculaires. L'azotate de sodium qui, en solution aqueuse très étendue, présente une conductibilité moléculaire inférieure de $\frac{1}{10}$ à celle des autres azotates alcalins, offre aussi la même anomalie en solution nitrique : il y a donc un parallélisme très remarquable entre les deux solvants.

Le sulfate de potassium donne de même une augmentation de conductibilité proportionnelle à la concentration ; enfin, l'acide sulfurique, après une augmentation rapide, fournit une variation très lente, quand la quantité ajoutée est suffisante pour absorber l'eau contenue dans le solvant.

Les mêmes phénomènes se passent dans un acide plus étendu, provenant de la dilution du premier ; mais l'accroissement moléculaire obtenu diminue jusqu'à tendre vers zéro. Il en résulte tout naturellement qu'aux dilutions encore plus fortes, on devra observer une diminution de conductibilité.

Acide chlorhydrique et hydracides. — Parmi les travaux faits sur les solutions étendues, nous citerons ceux de D. Berthelot ⁽¹⁾ (neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse, l'ammoniaque ou l'aniline), de Intosh ⁽²⁾ [vérification expérimentale sur les mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium des formules de Mac Gregor ⁽³⁾ permettant le calcul de la conductibilité des mélanges d'électrolytes], de Sabat ⁽⁴⁾ [vérification des formules de Barmwater ⁽⁵⁾ sur les mélanges d'acide chlor-

⁽¹⁾ D. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XXIV, 1891.

⁽²⁾ INTOSH, *Trans. nova Scotia Inst. of Sc.*, t. IX, 1896.

⁽³⁾ MAC GREGOR, *Trans. nova Scotia Inst. of Sc.*, t. IX, 1896.

⁽⁴⁾ SABAT, *loc. cit.*

⁽⁵⁾ BARMWATER, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XXVIII, 1899.

hydrique avec les acides azotique ou sulfurique], d'Arrhénius ⁽¹⁾ (solutions isohydriques d'acides; mesure de la conductibilité des mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium et étude de l'élévation du degré de dissociation des acides par addition d'un sel), d'Hofmann ⁽²⁾ (conductibilité des mélanges d'acide chlorhydrique et bromhydrique à 3^{mol} par litre). Les conclusions restent les mêmes que pour les acides sulfurique et azotique étendus.

Les hydracides liquides ont été étudiés comme solvants dans ces dernières années. On savait déjà, par la belle découverte du fluor par Moissan en 1886, que l'acide fluorhydrique liquide, dissolvant le fluorure de potassium, donnait une solution conductrice. Helbig et Fausti ⁽³⁾ montrèrent que, parmi les nombreux chlorures étudiés, seul le tétrachlorure d'étain était soluble dans l'acide chlorhydrique liquide et que cette solution n'était pas conductrice de l'électricité. Steele, Mac Intosh et Archibald ⁽⁴⁾, dans un Mémoire très complet, étudièrent à nouveau l'acide chlorhydrique liquide, en même temps que les acides bromhydrique, iodhydrique, et l'hydrogène phosphoré ou sulfuré liquéfiés. Seul le phosphore d'hydrogène n'est pas un ionisant. Les substances solubles dans ces divers solvants sont surtout des composés organiques et des chlorures ou oxychlorures de métaalloïdes. Les corps organiques forment en général des combinaisons avec les ions du solvant; les mesures des nombres de transport ont en effet montré que le corps

(1) ARRHÉNIUS, *Wied. Annalen*, t. XXX, 1887; *Zeit. für phys. Chemie*, t. XXXI, 1899.

(2) HOFMANN, *loc. cit.*

(3) HELBIG et FAUSTI, *Zeit. für angew. Chemie*, t. XVII, 1904; *Atti R. Accad. Lincei*, 1904.

(4) STEELE, MAC INTOSH et ARCHIBALD, *Zeit. für phys. Chemie*, t. LV, 1906. Voir aussi sur H²S liquéfié: ANTONY et MAGRI, *Gaz. chim. italiana*, t. XXXV, 1905.

organique était souvent un constituant de cation complexe qui se porte à la cathode. Il peut aussi se former des combinaisons complexes, dont la proportion varie avec la concentration du corps dissous, en général suivant la $n^{\text{ième}}$ puissance de celle-ci, si la combinaison contient n molécules du corps dissous. Aussi la conductibilité moléculaire trouvée, au lieu d'être, comme dans l'eau, proportionnelle à λV (λ désignant la conductibilité spécifique de la solution qui contient 1 molécule-gramme dans V litres), est proportionnelle à λV^n .

Mais, aux grandes dilutions, les combinaisons disparaissant, la conductibilité moléculaire acquiert, comme dans l'eau, une valeur constante.

Acide phosphorique. — L'étude des solutions d'acide phosphorique et d'eau n'a été faite que dans le cas des solutions étendues. Arrhénius ⁽¹⁾ a déterminé les solutions isohydriques d'acide phosphorique et d'acides minéraux ou organiques, tels que l'acide chlorhydrique ou acétique; D. Berthelot ⁽²⁾ étudiant la neutralisation de l'acide phosphorique par la potasse et l'ammoniaque, a dressé des Tableaux de conductibilité des mélanges d'acide et de base en proportion telle que la somme des deux corps réagissants corresponde à $\frac{1}{100}$ ou à $\frac{1}{2}$ équivalent par litre. Enfin, Hofmann ⁽³⁾ a mesuré la variation de conductibilité donnée par l'acide sulfurique ajouté à une solution d'acide phosphorique d'environ 15 pour 100. Toutes les expériences conduisent à une augmentation de conductibilité par addition d'un électrolyte pur.

Acides organiques. — L'addition d'électrolytes fortement dissociés aux solutions étendues des acides organiques augmente leur conductibilité dans des proportions considérables. Au contraire, l'addition d'acides organiques

(1) ARRHÉNIUS, *Wied. Annalen*, t. XXX, 1887.

(2) D. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XXVIII, 1893.

(3) HOFMANN, *loc. cit.*

aux solutions bonnes conductrices a une influence très faible sur leur conductibilité. C'est ce que nous montrent les travaux de D. Berthelot ⁽¹⁾, de Jones ⁽²⁾ (combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau en présence d'acide acétique), de Wakeman ⁽³⁾ (influence de petites quantités d'électrolytes sur la conductibilité moléculaire de l'acide acétique), de Wolf ⁽⁴⁾ (conductibilité des mélanges d'électrolytes), de Rudorf ⁽⁵⁾ (conductibilité et frottement interne des solutions), de Barmwater ⁽⁶⁾ (conductibilité des mélanges d'électrolytes).

L'addition d'acides organiques à un autre acide organique peut donner, suivant leur nature respective, soit une augmentation, soit une diminution de conductibilité. On peut s'en rendre compte par l'étude des travaux déjà cités d'Arrhénius, de Wakeman et de Barmwater. Ces auteurs ont même donné des formules permettant de calculer, dans certaines conditions, la conductibilité du mélange, connaissant celle des constituants. La formule de Barmwater, en particulier, fondée sur la loi de dilution d'Ostwald, concorde en général avec l'expérience.

L'acide formique pur fut utilisé comme solvant par Zanninovich-Tessarini ⁽⁷⁾, par Carrara et Levi ⁽⁸⁾ (étude des solutions de chlorure et d'iodure de potassium à diverses températures). Les chlorures et bromures alcalins y sont très fortement dissociés; les acides, au contraire, ne le sont pas. Des conductibilités observées, on déduit que la conductibilité moléculaire croît avec la dilu-

(1) D. BERTHELOT, *loc. cit.*

(2) JONES, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XIII, 1894.

(3) WAKEMAN, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XV, 1894.

(4) WOLF, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XL, 1902.

(5) RUDORF, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XLIII, 1903.

(6) BARMWATER, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XLV, 1903; t. LVI, 1906.

(7) ZANNINOVICH-TESSARINI, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XIX, 1896.

(8) CARRARA et LEVI, *Gaz. chim. italiana*, t. XXXII, 1902.

tion, et il semble qu'il y ait une conductibilité moléculaire limite.

L'acide acétique pur a fait de même l'objet des travaux de Cattaneo ⁽¹⁾ (conductibilité de l'iodure mercurique), de Völmer ⁽²⁾ (solutions d'acétate de potassium dans l'acide acétique) et de Walden ⁽³⁾.

En général, la conductibilité moléculaire diminue tout d'abord pour croître ensuite avec la dilution; elle ne semble cependant pas atteindre une valeur limite; il se produit probablement une polymérisation, ce que confirment les mesures cryoscopiques.

On sait que l'eau dissoute en très petite quantité dans ces deux acides donne un abaissement du point de congélation proportionnel à sa concentration; il se produit aussi une augmentation proportionnelle de la conductibilité ⁽⁴⁾.

Les autres acides organiques peuvent donner des solutions conductrices; tel est le cas des acides benzoïque ⁽⁵⁾ et orthonitrobenzoïque ⁽⁶⁾ à l'état fondu, quand ils dissolvent leurs sels de sodium.

Bases. — Les travaux faits sur les bases en solution étendue ont montré qu'elles se comportaient comme les acides en solution étendue. Des augmentations de conductibilité ont été observées par divers expérimentateurs, parmi lesquels je citerai D. Berthelot ⁽⁷⁾ (neutralisation des acides minéraux ou organiques par la potasse, la soude, l'ammoniaque, l'aniline), Barth ⁽⁸⁾ (conductibi-

(¹) CATTANEO, *Rend. Accad. Lincei*, 1895.

(²) VÖLMER, *Zeit. für phys. Chemie*, t. XXIX, 1899.

(³) WALDEN, *Zeit. für phys. Chemie*, t. LIV, 1906.

(⁴) VÖLMER, *loc. cit.* — NOVAK, *Phil. Magaz.*, t. XLIV, 1897.

(⁵) SCHALL et KLEIN, *Zeit. für Elektrochemie*, t. V, 1898.

(⁶) SCHALL, *Zeit. für Elektrochemie*, t. VI, 1899.

(⁷) D. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII et XXIV, 1891; t. XXVIII, 1893.

(⁸) BARTH, *Zeit. für phys. Chemie*, t. IX, 1892.

lité des mélanges du sel complexe $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \diagup \text{SO}^3\text{K} \\ \diagdown \text{SO}^3\text{K} \end{smallmatrix}$ avec la potasse ou la soude), Ehrenfeld ⁽¹⁾ (sur les variations de conductibilité des solutions salines par addition de lessives alcalines). Il peut même arriver que l'augmentation de conductibilité soit la même par addition de quantités *équivalentes* de certains sels. C'est ce que D. Berthelot a constaté, en particulier, pour les maléates et fumarates.

Demolis ⁽²⁾, étudiant quelques constantes physico-chimiques indispensables dans l'étude rationnelle de l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium en vue de la production de la soude caustique, a mesuré les conductibilités de mélanges de chlorure de sodium et de soude caustique à diverses concentrations. Quoique les mesures ne soient exactes qu'au $\frac{1}{100}$, on peut déduire des Tableaux publiés que l'addition de chlorure de sodium augmente la conductibilité des solutions de soude de concentration inférieure à 10 pour 100, pour la diminuer ensuite dans les solutions plus concentrées.

L'ammoniaque liquéfiée a servi de solvant à Cady ⁽³⁾. Goodwin et de Kay-Thomson ⁽⁴⁾, Legrand ⁽⁵⁾, Franklin et Krauss ⁽⁶⁾. Ils ont trouvé que la conductibilité moléculaire des sels y est, en général, plus grande que dans l'eau. Elle croît constamment avec la dilution, et, à aucune concentration, on ne peut représenter les conductibilités comme la somme de deux nombres caractéristiques des ions. De plus, le coefficient de température de ces dissolutions est du même ordre de grandeur que celui des solutions aqueuses.

(1) EHRENFELD, *Zeit. für Elektrochemie*, t. X, 1904.

(2) DEMOLIS, *Journal de Chimie physique*, t. IV, 1906.

(3) CADY, *The Journ. phys. Chemistry*, t. I, 1897.

(4) GOODWIN et DE KAY-THOMSON, *Phys. Review*, t. VIII, 1899.

(5) LEGRAND, *Thèse de doctorat*. Paris, 1900.

(6) FRANKLIN et KRAUS, *Amer. Chem. Journal*, t. XXIII, 1900.

Les bases organiques, méthylamines, aniline⁽¹⁾ donnent aussi des solutions conductrices, mais leur pouvoir de dissociation diminue quand leur poids moléculaire augmente et la conductibilité moléculaire des sels dissous peut y devenir plus petite qu'en solution aqueuse. Kahlenberg et Ruhoff ont même trouvé que les substances dissoutes dans l'amylamine pouvaient se diviser en deux classes : les unes, telles que l'oléate de cuivre, n'augmentent pas la conductibilité; les autres, telles que l'azotate d'argent, l'iodure de cadmium, donnent des solutions bonnes conductrices.

En résumé, de nombreuses études sur les solutions étendues d'acides ou de bases, ou encore sur les solvants purs; quelques Tableaux de nombres sur des pourcentages ne dépassant pas 30 pour 100, avec l'indication du point d'inversion des solutions étendues; mais aucune étude systématique sur des solvants de pourcentages croissant depuis l'eau pure jusqu'à l'acide ou la base purs; tel était l'état de la question au début et même pendant le cours de mes recherches.

Celles-ci ont été faites au laboratoire d'enseignement physique de la Faculté des Sciences de Paris. En dédiant ce travail à M. Bouty, je désire témoigner ma plus sincère reconnaissance, d'abord au savant qui, le premier en France, a montré toute l'importance des mesures de conductibilité dans les dissolvants autres que l'eau, ensuite au directeur du laboratoire qui n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et ses précieux conseils. Je tiens aussi à exprimer ma vive gratitude au sous-directeur du laboratoire, M. Dongier, dont les avis éclairés m'ont beaucoup servi pour mettre au point les méthodes de mesure, et qui a toujours mis à ma disposition tout ce dont je pou-

⁽¹⁾ KAHLENBERG et RUHOFF, *Journ. phys. Chemistry*, t. III, 1899, et t. VII, 1903.

vais avoir besoin ; je remercie aussi très sincèrement mon camarade d'École Normale, M. Conduché, qui a été mon guide pour la partie chimique du travail, me procurant les corps purs ou les analysant pour moi. Qu'il me soit enfin permis d'adresser mes meilleurs remerciements au personnel du laboratoire, dont l'habileté et le dévouement sont bien connus de tous ceux qui ont eu le bonheur d'y travailler.

Je diviserai en quatre Parties l'exposé de mes recherches.

La première Partie sera consacrée aux méthodes de mesure, à la préparation des solutions et au mode de calcul des conductibilités moléculaires.

La deuxième Partie contiendra les résultats expérimentaux fournis par l'acide sulfurique.

La troisième Partie, la généralisation que j'ai pu obtenir des phénomènes observés dans l'acide sulfurique.

Enfin, dans la quatrième Partie, je rechercherai s'il peut exister des relations entre les variations de conductibilité, de viscosité et l'abaissement du point de congélation ; j'indiquerai ensuite quelle théorie on peut donner des phénomènes observés et à quelles conclusions ils peuvent conduire au point de vue chimique.

CHAPITRE I.

MÉTHODES DE MESURE.

Les mesures ont été exécutées par deux méthodes différentes : la première, la méthode électrométrique, m'a permis de connaître la valeur absolue, à 18°, de la conductibilité des solvants employés ; la deuxième m'a donné, avec la plus grande précision, le rapport des conductibilités des solutions et du solvant correspondant.

MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE. — Proposée par M. Lippmann (¹), et fondée sur l'emploi combiné des électrodes

(¹) LIPPMANN, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, 1876.

impolarisables et de l'électromètre capillaire, cette méthode a reçu une forme à peu près définitive (sauf les modifications de détail que peut imposer chaque fois la nature du liquide à étudier) dans les travaux de M. Bouty (¹). J'en rappellerai seulement le principe; sur le circuit de piles à courant constant, se trouvent intercalées : 1° la résistance liquide A à mesurer; 2° une résistance B de comparaison, en général métallique. Dans mes expériences, cette résistance B est une résistance liquide, formée par une solution normale de chlorure de potassium, contenue dans un vase semblable à celui qui renferme le liquide à étudier.

Soient

e la différence de potentiel entre les deux points α et β (*fig.* 1, p. 21) de la résistance liquide;

r la résistance correspondante;

i l'intensité du courant qui traverse le circuit.

La loi d'Ohm nous donne la relation

$$e = ir.$$

De même

$$e' = ir',$$

e' et r' étant la différence de potentiel et la résistance entre les deux points analogues α' et β' de la résistance de comparaison.

Or, si l'on appelle ρ , l , s , ρ' , l' , s' les résistances spécifiques, les longueurs et les sections des résistances liquides comparées, on a

$$r = \rho \frac{l}{s}, \quad r' = \rho' \frac{l'}{s'},$$

d'où l'on déduit

$$\frac{e}{e'} = \frac{ir}{ir'} = \frac{r}{r'} = \frac{\rho \frac{l}{s}}{\rho' \frac{l'}{s'}}.$$

(¹) BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. III, 1884.

Pour éliminer le rapport $\frac{l}{\frac{s}{l'}}$, on fait une deuxième mesure en remplissant les deux vases avec la même solution normale de chlorure de potassium.

Soient e_1 et e'_1 les différences de potentiel observées; on a

$$\frac{e_1}{e'_1} = \frac{\rho' \frac{l}{s}}{\rho' \frac{l'}{s}},$$

ce qui donne

$$\frac{e}{e'} = \frac{\rho}{\rho'} \frac{e_1}{e'_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\rho}{\rho'} = \frac{e}{e'} \frac{e'_1}{e_1}.$$

Les expériences s'effectuant à 18°, on a pour ρ' la valeur

$$\rho' = \frac{1}{983 \cdot 10^{-4}}.$$

Donc

$$\rho = \frac{e}{e'} \frac{e'_1}{e_1} \frac{1}{983 \cdot 10^{-4}}.$$

La mesure des résistances spécifiques revient donc à des mesures de différences de potentiel. Ces dernières se font par la méthode d'opposition, qui consiste à équilibrer chaque différence de potentiel à mesurer par une différence de potentiel, variable à volonté et connue, l'égalité se reconnaissant au non-déplacement du mercure dans la tige capillaire de l'électromètre. Cette différence variable est d'ailleurs prise, comme on le sait, aux bornes d'une des deux boîtes de résistances en série sur le circuit de piles à voltage constant, donnant une intensité invariable dans tout le cours des mesures, parce qu'on s'astreint toujours à avoir comme somme des résistances des deux boîtes la résistance de l'une d'elles, en général 11110 ohms. Soient alors r , r' , r_1 , r'_1 les résistances de la boîte utilisée quand l'équilibre est établi respective-

ment pour les différences de potentiel e, e', e_1, e'_1 ; soit, de plus, i , l'intensité constante du courant qui traverse les boîtes. D'après la loi d'Ohm, on a encore

$$e = i_1 r, \quad e' = i_1 r', \quad e_1 = i_1 r_1, \quad e'_1 = i_1 r'_1,$$

ce qui donne pour ρ la valeur

$$\rho = \frac{r}{r'} \frac{r'_1}{r_1} \frac{1}{983 \cdot 10^{-4}}.$$

Les résistances spécifiques se déduisent donc de simples lectures de résistances d'équilibre; quant aux conductibilités spécifiques à 18°, comme elles sont l'inverse des résistances, elles sont alors données par la relation

$$\lambda = \frac{1}{\rho} = \frac{r'}{r} \frac{r_1}{r'_1} 983 \cdot 10^{-4}.$$

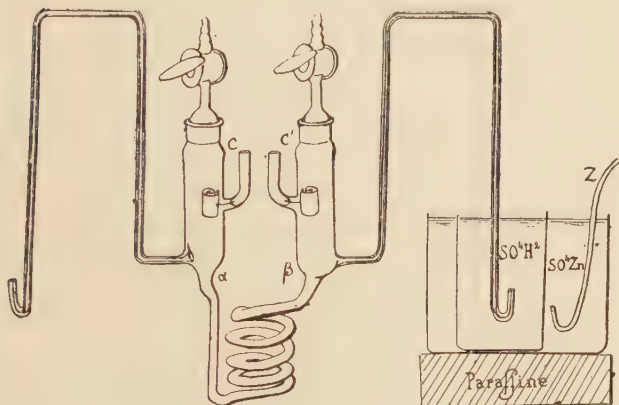
Ajoutons que, l'électromètre étant sensible à $\frac{1}{20000}$ de volt, chaque résistance est toujours connue à moins de 1 ohm près.

Description des vases employés (1). — Le liquide est contenu dans un serpentín en verre, dont la longueur développée serait de 0^m,70 environ, et qui a 4^{mm} de diamètre intérieur. Aux deux extrémités de ce serpentín sont soudés deux tubes plus larges, fermés à leur partie supérieure par un bouchon de verre rodé à l'émeri et pourvu d'un robinet parfaitement travaillé (robinet à vide); au milieu de ces tubes, un fil de platine est soudé dans le verre pour permettre le passage du courant, de l'extérieur par l'intermédiaire d'un petit godet en verre rempli de mercure, à une spirale de platine que baignera le liquide à étudier. La résistance à mesurer étant essentiellement constituée par la colonne liquide contenue dans le serpentín, on prend la différence de potentiel aux bornes de

(1) La forme de ces vases m'a été inspirée par celle adoptée par M. Bouty dans ses mesures sur l'acide azotique pur (*loc. cit.*).

cette colonne par deux tubes de verre fins, soudés en α et en β , ayant la forme de siphons terminés par deux tubes capillaires verticaux. Ces tubes ⁽¹⁾ plongent dans un vase

Fig. 1.



poreux contenant une solution d'acide sulfurique à une molécule par litre, et le vase baigne dans une solution normale de sulfate de zinc contenue dans un vase plus large, destiné à recevoir l'extrémité du tube abducteur Z d'un flacon électrode de M. Bouty ⁽²⁾. Les siphons, les tubes capillaires, les liquides (eau acidulée, sulfate de zinc) n'ont d'autre but que de transmettre sans altération aux baguettes de zinc amalgamé des flacons électrodes une différence de potentiel égale à celle qui existe entre les extrémités α et β de l'électrolyte.

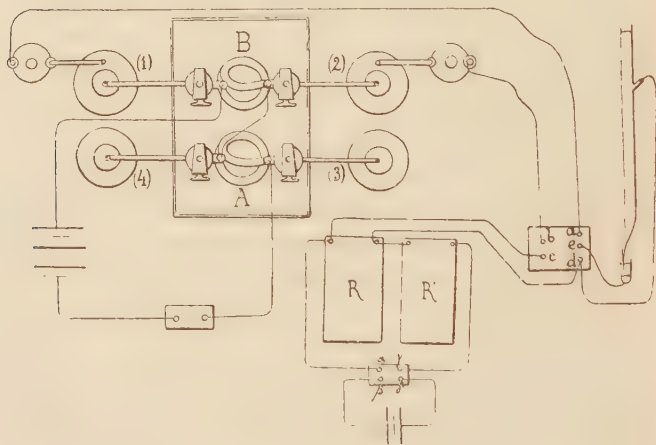
⁽¹⁾ Le rôle des tubes capillaires est de s'opposer à tout mouvement du liquide dans les siphons. Avec un tube un peu large, on constatait quelquefois, soit une diffusion de l'eau acidulée du vase poreux qui pouvait, en 1 heure, arriver en α et β et par suite fausser la mesure, soit un écoulement de la solution qui vidait les parties αC et $\beta C'$. Avec l'extrémité capillaire, même en 24 heures, ces deux effets sont insensibles.

⁽²⁾ BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. III, 1884.

Remplissage. — On remplit l'appareil du liquide à étudier en versant d'un seul côté, par le tube αC par exemple. Le liquide descend à travers tout le serpentín, puis remonte et remplit le tube $\beta C'$. On vide en renversant simplement l'appareil; on recommence la même opération deux fois. Au quatrième remplissage, on ajuste les bouchons de verre et, à l'aide d'une poire en caoutchouc terminée par un ajutage en T s'adaptant sur les deux bouchons, on comprime le liquide. Il monte alors à travers les siphons et coule, goutte à goutte, par l'extrémité des tubes capillaires; on laisse couler quelques minutes pour bien nettoyer les siphons. On ferme ensuite les robinets après avoir détaché l'ajutage : la solution étudiée se trouvera alors complètement à l'abri de l'air pendant tout le cours de la mesure.

Disposition générale. — Elle est indiquée par la figure 2. Le courant de trois éléments Daniell traverse :

Fig. 2.



1° un interrupteur; 2° deux vases aussi identiques que possible, l'un B contenant une solution normale de KCl,

l'autre A le liquide à étudier (dans une première mesure, ce fut du chlorure de potassium, de façon à avoir le rapport $\frac{l}{s} : \frac{l'}{s'}$ des colonnes liquides). Les vases sont placés l'un près de l'autre dans un grand bac plein d'eau constamment agitée; les deux liquides se trouvent ainsi à la même température, que donne un thermomètre au $\frac{1}{100}$ de degré. Les zincs des flacons électrodes sont reliés par des fils souples de cuivre à deux godets d'ébonite, *b* et *a*, remplis de mercure. Ces flacons se transportent du reste de façon que leurs tubes abducteurs plongent, tantôt dans les bouches (1) et (2), tantôt dans les bouches (3) et (4); on obtient ainsi, soit la différence de potentiel aux bornes de la colonne liquide $\alpha'\beta'$ de B, soit celle aux bornes de la colonne $\alpha\beta$ de A.

Dans le circuit secondaire, le courant de deux Daniell traverse : 1° un interrupteur à deux directions; 2° les résistances R et R'. L'une des bornes de la résistance R communique avec le godet *c*, l'autre avec le godet *d*; un pont métallique permet de réunir directement *b* et *c*; pour réunir *a* et *d*, par l'intermédiaire de l'électromètre capillaire dont les fils arrivent aux godets *d* et *e* (*e* se trouvant placé au milieu de *ad*), un levier à trois pointes, dont celle du milieu plonge constamment dans le godet *e*, est placé, pendant les mesures, de façon que l'une des pointes extrêmes plonge dans le godet *a*; l'électromètre se trouve alors dans le circuit de compensation; en faisant basculer le levier, on réunit *ed* et l'électromètre se retrouve en court-circuit (1). J'ajouterai enfin

(1) Il semble que l'on aurait pu relier directement les godets *bc*, *ae* dans ce cas, on aurait fermé un circuit sur les électrodes parasites, qui se seraient polarisées. J'ai pu, en effet, constater que la différence de potentiel parasite passe, dans certains cas, de $\frac{5}{10\,000}$ de volt à $\frac{7}{10\,000}$; avec le levier à pointes, la différence de potentiel parasite ne change pas, pendant les mesures, de plus de $\frac{2}{10\,000}$ de volt. Ce levier a, du reste, été employé par M. Legrand, dans sa Thèse de doctorat déjà citée.

que toutes les parties de l'appareil reposent sur des gâteaux de paraffine ou des cales d'ébonite; on a ainsi un isolement parfait.

Remarque. — Il existe en général une différence de potentiel entre les flacons électrodes, différence qui ne dépasse guère $\frac{5}{40\,000}$ de volt, soit dans un sens, soit dans l'autre. C'est pour l'équilibrer facilement au début et à la fin de chaque série de mesures (qui dure environ 1 heure) que j'ai été conduit à mettre un interrupteur à deux directions dans le circuit secondaire. Par le jeu de cet interrupteur, le courant peut passer dans les résistances R et R' dans le sens que l'on veut et donner ainsi aux bornes de la résistance R une différence de potentiel de signe convenable; sans ce dispositif, il faudrait interchanger les fils allant aux bornes des deux Daniell, ce qui est moins commode.

Précision de la méthode. — La méthode est excellente pour les solutions étendues, la polarisation étant très faible.

Exemple : Expérience du 7 décembre 1906. — Comparaison des deux résistances à solution normale de KCl (les mesures étant toujours faites 5 minutes au moins après le commencement du passage du courant) :

<i>Première série.</i>			<i>Deuxième série.</i>		
r_1 .	r'_1 .	$\frac{r'_1}{r_1}$.	r_1 .	r'_1 .	$\frac{r'_1}{r_1}$.
3073 ω	3011	0,980	3078 ω	3028	0,983
3021	2998	0,992	3008	3002	0,998
3010	2990	0,993	2934	2908	0,991
Moyenne... 0,988			Moyenne... 0,991		

Les deux moyennes diffèrent d'environ $\frac{1}{300}$. Avec les solutions très étendues, on peut espérer avoir le $\frac{1}{500}$, en opérant très soigneusement.

Exemple : Expérience du 15 décembre 1906 (com-

paraïson de la solution normale de KCl et de l'acide sulfurique à 60 pour 100).

La polarisation a une influence très grande ⁽¹⁾, les résistances d'équilibre diminuent beaucoup avec le temps. Aussi les expériences sont-elles faites de 5 en 5 minutes (la première 10 minutes après le commencement du passage du courant) et elles sont croisées, dans l'ordre $[\text{SO}^4\text{H}^2, \text{KCl}]$, $[\text{KCl}, \text{SO}^4\text{H}^2]$, $[\text{SO}^4\text{H}^2, \text{KCl}]$, etc., chaque groupe [] de deux mesures étant fait sans interruption.

Première série.			Deuxième série.		
r .	r' .	$\frac{r}{r'}$.	r .	r' .	$\frac{r}{r'}$.
17410	444	3,92	1704	434	3,92
1691	415	4,07	1573	408	3,85
1622	417	3,89	1505	396	3,80
Moyenne...		3,96	Moyenne...		3,86

En prenant comme moyenne 3,91, on peut être assuré du $\frac{1}{100}$ sur la mesure. Pour les solutions très concentrées, on ne peut guère espérer une précision plus grande; le $\frac{1}{200}$ est certainement le maximum qu'il est possible d'atteindre.

DEUXIÈME MÉTHODE DE MESURE. — La deuxième méthode employée dérive de celle de Kohlrausch ⁽²⁾. Pour rendre inappréciables, vis-à-vis de la résistance à mesurer, les effets perturbateurs de la self-induction du circuit ainsi que l'influence de la capacité de polarisation, j'ai éliminé toute résistance métallique (autre que celle des fils qui servent

⁽¹⁾ La polarisation d'électrodes de platine dans l'acide sulfurique (BOUTY, *Comptes rendus*, t. CVIII, 1889) est voisine de 1^{volt},2 dans les acides concentrés, de 0^{volt},8 pour l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, de 1^{volt},4 pour $\text{SO}^4\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, et décroît ensuite très lentement. Ses variations avec le temps seront donc d'autant plus appréciables que sa valeur moyenne sera plus grande, ce qui explique la diminution plus rapide des résistances d'équilibre dans les acides concentrés.

⁽²⁾ F. KOHLRAUSCH, *Wied. Annalen*, t. XI, 1880.

à faire passer le courant, et ces fils sont tendus rectilignement pour n'avoir pas de self appréciable); les colonnes liquides sont aussi rectilignes. De plus, comme l'inductance d'un condensateur de capacité C interposé dans un circuit parcouru par un courant alternatif de pulsation $\omega = \frac{2\pi}{T}$ (T étant la période de ce courant alternatif) est égale à $-\frac{1}{C\omega^2}$, et que les électrodes des vases employés agissent comme deux condensateurs en cascade, j'ai rendu cette inductance la plus faible possible, en recouvrant chaque électrode, de 1 cm^2 de section environ, de noir de platine ⁽¹⁾ de façon à lui donner ainsi une capacité de polarisation de l'ordre de 30 microfarads et en utilisant un diapason à trembleur ⁽²⁾, donnant le λ_4 (861,1 vibrations doubles par seconde), comme appareil producteur de courant alternatif.

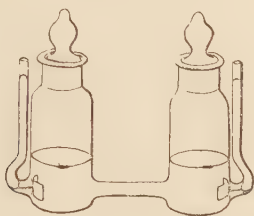
Vases à résistance (fig. 3). — Les vases ont une forme analogue à celle employée par Kohlrausch. Deux tubes de verre, fermés à leur partie supérieure par un bouchon de verre rodé, sont réunis à leur partie inférieure par un tube rectiligne d'environ 3 cm , 5 de long et de 5 mm , 5 de diamètre. Les extrémités de deux fils de platine soudés au verre communiquent, l'une avec l'électrode de platine, l'autre

(1) Je rappelle le procédé de platinage employé couramment : les électrodes sont nettoyées avec le mélange : bichromate de potassium-acide sulfurique concentré, puis lavées à l'eau distillée et plongées dans le bain : chlorure de platine, 3%, acétate de plomb, 0%, 025, eau distillée, 100%. On les soumet, comme cathodes, pendant une dizaine de minutes, à l'action d'un courant de quelques dixièmes d'ampère, en agitant pour détacher les bulles gazeuses qui apparaissent à leur surface. On les lave ensuite à l'eau distillée, puis on les plonge dans l'eau acidulée en les employant toujours comme cathodes avec un fil de platine pour anode. Le chlore absorbé par le noir de platine est transformé en acide chlorhydrique qui s'enlève par lavage à l'eau distillée tiède, puis froide. Pour les électrodes ayant déjà servi, il est bon de les replatiner de temps en temps; les opérations sont les mêmes, mais plus rapides.

(2) DONGIER, *Société française de Physique*, 1902.

avec le fond d'un tube de verre rempli de mercure et dans lequel plonge le fil de cuivre amenant le courant. Deux traits tracés sur les tubes larges permettent de remplir

Fig. 3.



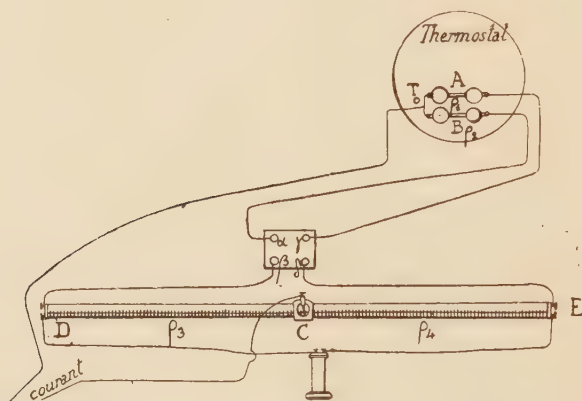
l'appareil toujours jusqu'au même niveau, une petite différence n'ayant du reste aucun effet sur les résultats, car la résistance liquide est presque en entier constituée par la colonne contenue dans le tube étroit.

Pour les mesures, on remplit deux ou trois fois le vase avec le liquide à étudier, la dernière fois jusqu'aux traits marqués. On fait alors la mesure. On vide le vase et on le remplit encore jusqu'aux traits; il est rare de trouver une résistance différente de la première; dans ce cas, on continue les mêmes opérations. De plus, grâce au parfait rodage des bouchons, l'acide ne peut absorber de vapeur d'eau extérieure, et des expériences faites à un jour d'intervalle ont constamment donné pour la solution étudiée la même résistance.

Dispositif expérimental (fig. 4). — L'électro-diapason employé ne diffère pas des appareils analogues; mais les extrémités de la bobine de l'électro-aimant sont réunies à deux bornes où s'attachent les deux fils auxiliaires qui amènent, dans les deux branches du pont de Wheatston, le courant d'induction périodique provenant des ruptures et fermetures successives du circuit primaire de l'électro. Le diapason est du reste placé dans une pièce voisine, de sorte qu'on ne l'entend pas pen-

dant les mesures et qu'il ne provoque sur le téléphone aucun effet direct d'induction. Le courant arrive : 1° aux deux vases (cellules) A et B, contenant A, le solvant, B, la solution à comparer au solvant ; 2° à un curseur mo-

Fig. 4.



bile C, en contact constant par une pointe de platine avec un fil DE, en argentan ou en platine, tendu sur une règle graduée en millimètres. Les deux cellules forment deux branches du pont de Wheatston ; les parties DC et EC du fil forment les deux autres. Enfin, aux extrémités D et E, sont attachés les fils souples allant à un téléphone accordé sur le diapason.

On sait que, pour obtenir l'extinction téléphonique, il faut que l'on ait les relations

$$(1) \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\rho_1}{\rho_3} = \frac{L_1}{L_2},$$

en désignant par ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 , ρ_4 respectivement les résistances ohmiques des cellules A, B, et des parties DC et EC du fil ; $L_1 = -\frac{2}{C_1 \omega^2}$, $L_2 = -\frac{2}{C_2 \omega^2}$, les inductances des cellules A et B, C_1 et C_2 étant les capacités de polarisation de chacune des deux électrodes platinées de A et B.

Cette condition, indiquée par Maxwell ⁽¹⁾, assure l'équilibre du pont, en régime permanent comme en régime variable : car les décalages produits en courant alternatif, ayant comme valeurs

$$\tan \varphi_1 = \frac{L_1 \omega}{\rho_1}, \quad \tan \varphi_2 = \frac{L_2 \omega}{\rho_2},$$

respectivement dans les branches A — fil EC, B — fil DC, sont égaux d'après les relations (1).

Dans notre méthode, les équilibres sont en général réalisés au voisinage du milieu du fil tendu ; le rapport $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ est voisin de 1, par suite voisin de $\frac{L_1}{L_2} = \frac{C_2}{C_1}$ qui est sensiblement égal à l'unité. En fait, l'expérience a donné toujours un excellent minimum au téléphone, une extinction presque parfaite ⁽²⁾. Alors qu'en général le minimum se conserve pour un déplacement du curseur de 1^{mm}, je l'ai toujours fait disparaître pour un déplacement du curseur d'au plus $\frac{2}{10}$ de millimètre ; aussi les positions d'équilibre sont-elles lues à la loupe pour apprécier le $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Calcul de la conductibilité λ_s des solutions.

Soient C et C' les positions d'équilibre du curseur C quand la cellule B est remplie, soit de solution, soit de solvant. Soient ρ_2, ρ_3, ρ_4 les résistances respectives de la cellule B contenant la solution et des parties DC, CE

(1) DONGIER et LESAGE, *Bulletin de la Société philomathique de Paris*, 1905.

(2) L'extinction se maintient presque aussi parfaite, pour les positions d'équilibre du curseur comprises entre les divisions 30^{cm} et 70^{cm} de la règle. Cela tient à ce que la capacité de polarisation varie avec l'intensité efficace du courant qui traverse les cellules, probablement en raison inverse, de telle sorte que le produit $\rho_1 C_1$ reste à peu près constant.

du fil; soit de même $\rho'_2, \rho'_3, \rho'_4$ les résistances de la cellule B remplie de solvant et des parties DC', C'E du fil. La résistance ρ_1 de la cellule A restant constante, on a :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\rho_4}{\rho_3} \quad \text{et} \quad \frac{\rho_1}{\rho'_2} = \frac{\rho'_4}{\rho'_3},$$

d'où

$$\frac{\rho'_2}{\rho_2} = \frac{\rho_4 \rho'_3}{\rho_3 \rho'_4}.$$

Or

$$\frac{\rho'_2}{\rho_2} = \frac{\text{résistance cellule B pleine de solvant}}{\text{résistance cellule B pleine de solution}}.$$

Le rapport de ces résistances est évidemment égal au rapport inverse des conductibilités respectives λ et λ_s des liquides remplissant B.

Donc

$$\frac{\rho'_2}{\rho_2} = \frac{\lambda \text{ solution}}{\lambda \text{ solvant}} = \frac{\lambda_s}{\lambda},$$

d'où

$$\lambda_s = \lambda \frac{\rho_4 \rho'_3}{\rho_3 \rho'_4}.$$

Remarque. — Si le fil DE est partout homogène, les résistances des parties DC et CE sont proportionnelles à leur longueur, de sorte que, dans ce cas, la valeur du rapport $\frac{\lambda_s}{\lambda}$ se déduit de simples lectures de longueur.

Discussion des causes d'erreur.

Effet de la température. — Les deux cellules sont placées l'une près de l'autre dans un thermostat d'Ostwald, de sorte qu'elles sont toujours à la même température donnée par le thermomètre T; de plus, le rapport des conductibilités (voir Chap. II) varie très peu avec la température; souvent même, pour un degré, le changement est inappréciable: aussi, comme on peut facilement régler son thermostat à $\frac{1}{50}$ de degré près, il n'y a pas de ce fait

à craindre d'erreur; tel n'est pas le cas des méthodes où une branche du pont est une résistance métallique; il faut alors maintenir le liquide à température parfaitement fixe, la variation pour un degré étant souvent de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de la conductibilité à mesurer.

J'ai constaté de plus que le courant échauffait d'une façon peu sensible les deux cellules, et élevait leur température de la même quantité. La position d'équilibre ne change pas, en effet, par intercalation sur un des fils amenant le courant du diapason d'une résistance de plusieurs centaines d'ohms, tandis que, dans un montage accessoire avec une seule cellule et une résistance métallique, par intercalation d'une résistance de 200 ohms, la position d'équilibre a varié de façon telle que cela correspondait à un échauffement de la cellule d'environ $0^{\circ},4$ ⁽¹⁾.

Calibrage du fil. — Le fil est calibré par une méthode simple que j'ai indiquée ailleurs ⁽²⁾, où l'on utilise l'interrupteur à deux directions que l'on voit sur la figure 4 et dont je vais indiquer le rôle. On peut réunir métalliquement soit $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$, soit $\alpha\delta$ et $\gamma\beta$. Dans le premier cas, c'est la résistance DC qui est opposée à A et CE à B; dans l'autre, la résistance CE est opposée à A et DC à B. On obtient ainsi deux positions d'équilibre du curseur mobile, C et C₁, et l'on a

$$\frac{\text{résistance cellule B}}{\text{résistance cellule A}} = \frac{\text{résistance DC}}{\text{résistance CE}} = \frac{\text{résistance EC}_1}{\text{résistance DC}_1}.$$

⁽¹⁾ La position d'équilibre ne change pas non plus par intercalation d'un condensateur. Il était à craindre, en effet, que la forme du courant n'influe sur la position d'équilibre. Ce courant n'est pas sinusoïdal (DEVAUX-CHARBONNEL, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906). Un Desprez-d'Arsonval placé sur le circuit donne des déviations irrégulières, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, à partir de la position d'équilibre. Mais il reste absolument fixe, après intercalation du condensateur, indiquant ainsi une intensité moyenne nulle.

⁽²⁾ *Journal de Physique* de Buguet. Rouen, février 1907.

Comme la somme des résistances $DC + CE = DC_1 + C_1E$ est égale à la résistance totale DE du fil tendu, on en déduit que

$$\text{résistance } DC = \text{résistance } EC_1,$$

$$\text{résistance } EC = \text{résistance } DC_1.$$

Donc, par le jeu de l'interrupteur, on a deux mesures au lieu d'une de la position d'équilibre, mesures qui doivent se contrôler, puisque le fil est calibré.

De plus, à la suite de chaque série de mesures effectuées le même jour, la cellule B est remplie du solvant. La cellule A le contenant aussi, la position d'équilibre, qui ne dépend plus alors que de la forme des vases, doit reprendre une valeur connue. On a donc toujours un contrôle incessant et, si un accident quelconque arrive à l'appareil, on est immédiatement prévenu par la mesure au téléphone.

Précision des mesures. — La position d'équilibre a toujours été observée à $\frac{1}{10}$ de millimètre près, $\frac{2}{10}$ dans les circonstances les plus défavorables. Il est alors facile de calculer la précision que donne l'appareil.

Exemple I. — Soient deux solutions de conductibilités voisines, différentes de $\frac{1}{100}$. Les deux positions d'équilibre obtenues quand la cellule B est remplie de solution, puis de solvant, sont distantes d'environ $\frac{25}{10}$ de millimètre, ces positions étant voisines de la division 50 (milieu) de la règle graduée. L'erreur absolue commise est de l'ordre de $\frac{2}{10}$ à $\frac{4}{10}$ de millimètre, d'où une erreur relative assez forte, de l'ordre de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ sur la mesure de la différence des conductibilités. Le rapport des conductibilités est alors

$$1 + \frac{1}{100} \pm \left(\frac{1}{100} \times \frac{2}{10} \text{ au maximum} \right).$$

Le rapport est connu à $\frac{2}{1000}$ près. Pour que deux mesures indépendantes des conductibilités à comparer puissent conduire à un rapport aussi précis, il faudrait donc qu'elles fussent faites au $\frac{1}{1000}$ près.

Exemple II. — L'erreur absolue sur les mesures restant constante, l'erreur relative, par conséquent la précision, restera sensiblement constante tant que le rapport des conductibilités restera voisin de 1. C'est le cas de la plupart des mesures, celles où l'on observe une diminution de conductibilité. Pour l'augmentation, les rapports sont souvent bien supérieurs à 1. Prenons, par exemple, le cas où le rapport est égal à 2 (quand il dépasse sensiblement 2, les équilibres sont beaucoup moins nets, et l'on ne gagne plus en précision). La distance des deux positions d'équilibre est alors d'environ $\frac{1600}{10}$ de millimètre. L'erreur relative sur la différence des conductibilités est de l'ordre de $\frac{4}{1600} = \frac{1}{400}$; par suite le rapport est égal à $1 + 1 \pm \frac{1}{400}$. L'erreur relative $\frac{1}{800}$ est donc sensiblement la même que dans le premier cas; ce qui permet de conclure que : « la deuxième méthode employée, utilisable pour le rapport des conductibilités, a une précision telle que, pour l'égaliser, il faudrait disposer d'une méthode donnant directement les conductibilités à au moins $\frac{1}{1000}$ près, précision qui n'est jamais atteinte, surtout pour les solutions dans les acides concentrés. »

Préparation des solutions.

Les solutions sont faites en général à la température ordinaire, dans des flacons de 100^{cm}³ fermés par des bouchons rodés avec le plus grand soin. Si les substances dissoutes peuvent dégager des vapeurs par réaction chimique, comme les chlorures, azotates, acétates, etc., le

solvant est refroidi dans un mélange réfrigérant pour éviter toute élévation de température pendant que s'effectue la dissolution. Quelquefois, surtout dans les acides très concentrés, la dissolution est très lente. On l'active en chauffant à l'étuve la solution, rarement au delà de 100° . Pour éviter toute cause d'erreur, les flacons contenant la solution et le solvant correspondant sont placés côte à côte dans l'étuve. On a toujours constaté, du reste, que le solvant ne s'altère pas par chauffage; la variation de sa conductibilité est nulle. De même, la comparaison des conductibilités des solutions effectuées, soit à froid, soit à chaud, n'a jamais donné de variation. Les solutions sont étudiées aussitôt; elles ne se modifient d'ailleurs pas avec le temps, comme je le montrerai au Chapitre IV.

Les flacons sont pesés sur une balance sensible à 5mg ; les substances à dissoudre sont pesées sur une balance Curie, au $\frac{1}{10}$ de milligramme. Les liquides sont enfermés dans de petites éprouvettes à pied, fermées par un bouchon rodé; les sels absorbant facilement l'humidité sont placés dans des coupelles contenues dans des boîtes de cristal à fermeture rodée, dont on se sert d'habitude en chimie pour cet usage.

La pureté des corps employés a toujours été vérifiée; les corps organiques provenaient, pour la plupart, de la maison Kahlbaum: ainsi l'acide acétique, après deux cristallisations, fondait à $16^{\circ}, 60$, c'est-à-dire ne contenait pas plus du $\frac{1}{1000}$ de son poids d'eau. L'acide pyruvique a été distillé sur ma demande par M. Simon, qui en a fait jadis une étude spéciale. Qu'il me soit permis de l'en remercier ici; mes remerciements bien sincères aussi à M. Metzner, qui m'a procuré l'acide sélénique.

Les sels, tels que les sulfates de potassium et de sodium, étaient chauffés au rouge jusqu'à poids constant; le sulfate d'ammoniaque était maintenu plusieurs heures

à 140°; le bisulfate et l'acétate de potassium étaient chauffés jusqu'à fusion tranquille dans une capsule de platine; refroidis d'abord jusqu'à solidification complète sous une cloche, ils étaient ensuite introduits dans un dessiccateur à acide sulfurique où ils demeuraient jusqu'à leur utilisation.

Calcul des variations moléculaires de conductibilité.

On sait que la définition de la conductibilité moléculaire d'une solution conduit, pour le calcul de la valeur de cette conductibilité, à la règle suivante : la conductibilité moléculaire est égale à la conductibilité spécifique divisée par le nombre des molécules de substance dissoutes dans un litre de solution. Si nous adoptons les mêmes définitions pour les variations de conductibilité observées, la variation moléculaire μ aura alors pour valeur

$$\mu = \frac{l}{m},$$

l désignant la différence des conductibilités spécifiques de la solution et du solvant, en grandeur et en signe; m , le nombre de molécules de substance dissoutes par litre de solution. Les méthodes de mesures indiquées permettent d'obtenir la valeur de l ; nous allons montrer comment on détermine celle de m .

Calcul de m . — Les pesées donnent directement le poids P de corps dissous dans 100^g de solution. Pour en déduire m , il faut connaître, soit la densité de la solution, soit la variation de volume que fait éprouver la dissolution d'un poids connu du corps étudié à un volume connu du solvant, de densité déterminée au préalable.

J'ai employé la première méthode pour les solvants très concentrés. Si D est la densité à 18° observée par rapport à l'eau, et M le poids moléculaire du corps dissous, on a

$$m = \frac{P}{M} \frac{1000 D}{100} = 10 \frac{PD}{M}.$$

Pour la deuxième méthode, j'ai fait usage d'un flacon calibré de 50cm^3 , terminé par une tige étroite cylindrique, graduée en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube. Le solvant remplissant au moins 50cm^3 , on ajoutait un poids connu π de substance à dissoudre, et l'on notait, après dissolution complète, la variation de volume, les deux lectures étant faites à 18° et avec une précision du $\frac{1}{50}$ de centimètre cube, précision bien suffisante, car cette variation de volume n'entre dans le calcul que comme terme correctif. Une interpolation légitime permettait de connaître la variation de volume pour un poids quelconque du corps dissous; de même, on a étudié seulement quelques solvants, et interpolé pour les solvants intermédiaires. Quant aux variations données par l'eau pure, elles ont été tirées des tables de Landolt (des mesures préalables ayant donné des variations parfaitement concordantes avec celles calculées).

Soit alors Δv la variation de volume fournie par un poids π de corps dissous dans un poids π' (connu par son volume v) de solvant. Le poids P de substance dissoute dans 100^g de solution est alors

$$P = 100 \frac{\pi}{\pi + \pi'},$$

et la densité de cette dissolution est

$$D = \frac{\pi + \pi'}{v + \Delta v}.$$

Le nombre m de molécules par litre de la solution est alors

$$m = 10P \frac{D}{M}.$$

Le Tableau suivant donne les variations de volume observées par addition de 2^g , 5^g , 10^g de substance étudiée à 100cm^3 des solvants suivants : eau, acide sulfurique 20, 50 et 84,5 pour 100.

Solvant.	Corps dissous.	Variations de volume en centimètres cubes par addition d'un poids de substance égal à		
		2 ^g .	5 ^g .	10 ^g .
Eau.	SO ⁴ Am ²	0,86	2,10	4,2
	CH ³ CO ² H..	1,76	4,4	8,65
	SO ⁴ K ²	0,5	1,26	2,45
	SO ⁴ Na ²	0,27	0,68	1,61
	SO ⁴ KH.....	0,60	1,60	3,6
	CH ³ CO ² K...	1,08	2,7	5,7
Acide 20 pour 100.	SO ⁴ Am ²	1,14	2,83	5,7
	CH ³ CO ² H...	1,76	4,41	8,66
	SO ⁴ K ²	0,51	1,30	2,62
	SO ⁴ Na ²	0,60	1,50	3,01
	SO ⁴ KH.....	0,76	1,96	3,93
	CH ³ CO ² K...	1,10	2,72	5,73
Acide 50 pour 100 (1).	SO ⁴ Am ²	1,18	2,95	5,9
	CH ³ CO ² H..	1,77	4,44	8,7
	SO ⁴ K ²	0,52	»	»
	SO ⁴ Na ²	0,62	»	»
	SO ⁴ KH.....	0,77	»	»
	CH ³ CO ² K...	1,12	»	»
Acide 84,5 pour 100 (1) (SO ⁴ H ² + H ² O).	SO ⁴ Am ²	1,10	2,80	5,61
	CH ³ CO ² H..	1,75	4,38	8,6
	SO ⁴ K ²	0,50	»	»
	SO ⁴ Na ²	0,61	»	»
	SO ⁴ KH.....	0,75	»	»
	CH ³ CO ² K...	1,11	»	»

(1) Les nombres manquant au Tableau n'ont pu être déterminés, à cause du peu de solubilité des sels correspondants dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau dépassant 30 pour 100.

CHAPITRE II.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide de concentration voisine de celle qui correspondrait exactement à la formule SO^4H^2 a été préparé par addition d'anhydride sulfurique à un acide concentré, chimiquement pur, titrant environ 97,5 pour 100. Après quelques essais, on a obtenu un acide qui cristallisait au bout de quelques minutes de refroidissement dans un mélange de glace et de sel; au degré de précision du dosage par liqueur titrée, il semblait contenir un excès de SO^3 , la différence avec l'acide théorique SO^4H^2 pouvant du reste être de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Sa conductibilité à 18°, déterminée par comparaison avec celle de l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, a été trouvée égale à $90,1 \cdot 10^{-4}$. L'addition de 0^g,085 d'eau à 100^{cm}³ de cet acide, c'est-à-dire de 0^{mol},0472 par litre, a provoqué une diminution de conductibilité, le nouvel acide ayant alors une conductibilité égale à $70,6 \cdot 10^{-4}$; après quoi, l'addition d'eau augmentait la conductibilité. Ces résultats permettent de conclure que le minimum de conductibilité observé au voisinage de l'acide SO^4H^2 est :

1° Certainement plus faible que celui indiqué par W. Kohlrausch, et qui est égal à $80 \cdot 10^{-4}$ (1);

2° Probablement plus voisin de SO^4H^2 (100 pour 100) que ne l'a indiqué Kohlrausch (99,75 pour 100), et peut-être que ne l'a plus tard retrouvé Knietsch (2) qui le place entre 99,9 et 99,95 pour 100.

Je désignerai dans la suite cet acide par *acide 100 pour 100*.

(1) W. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.*, t. XVII, 1882.

(2) KNIETSCH, *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, 1901.

Mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

Ces mélanges ont été obtenus par addition convenable d'eau distillée à l'acide concentré à 97,5 pour 100; leur teneur en acide a été obtenue à l'aide d'une liqueur titrée de soude, avec la phtaléine du phénol comme indicateur coloré. Je rappelle que ces mélanges seront désignés par *acide x pour 100*; acide 3 pour 100 veut dire, par exemple, que 100^g de cet acide utilisé comme solvant contiennent 3^g d'acide sulfurique pur SO^4H^2 et 97^g d'eau.

Je rappelle de même que :

P est le poids en grammes de substance dissoute dans 100^g de solution ;

m le nombre de molécules-grammes de substance dissoute par litre de solution ;

l le quotient $\frac{\lambda_s - \lambda}{\lambda}$, λ_s désignant la conductibilité de la solution, λ celle du solvant. l est, en somme, la variation de conductibilité rapportée à la conductibilité du solvant ;

μ le quotient $\frac{l}{m}$, variation relative rapportée à une molécule-gramme de substance dissoute par litre de solution ;

Δ la différence entre la valeur *absolue* observée de μ et sa valeur absolue, soit moyenne, soit calculée.

TYPES. — La variation relative de conductibilité l dépend, pour chaque solvant, de la quantité de matière dissoute et de la température. Si l'on maintient la température constante, les courbes représentant l en fonction de m présentent les cinq types suivants (*voir* figure, p. 41) :

Type I. — Le plus général, surtout pour les solvants à concentration moyenne, de 20 à 95 pour 100. La courbe est une droite; la différence de conductibilité entre la solution et le solvant est proportionnelle à la quantité de matière dissoute; la conductibilité moléculaire, par suite, reste constante,

Un cas particulier intéressant est celui où l reste nul, tant que m ne dépasse pas de $\frac{9}{10}$ à 1^{mol} par litre. La solution reste aussi conductrice que le solvant; on dit qu'il y a *isoconductibilité*. Alors la courbe I se confond avec l'axe.

Type II. — Dans les solvants dont la concentration varie entre 5 et 20 pour 100, un autre type général est celui où la courbe tourne sa concavité vers l'axe des m ; la différence de conductibilité varie moins vite que la concentration. Les valeurs de l ou, plus simplement, les valeurs de $\frac{l}{m}$, c'est-à-dire μ , se calculent alors, en général, par une formule de la forme $\mu = a - bm$, a et b étant deux nombres, tous deux positifs ou tous deux négatifs, fonctions du solvant et de la substance dissoute, que l'on déterminera par deux expériences.

Type III. — Si $\frac{a}{b}$ est de l'ordre de 1 ou plus petit que 1, la formule montre que μ , par suite l , changera de signe pour une valeur de m inférieure ou égale à 1. La solution sera d'abord moins conductrice, puis plus conductrice que le solvant ou inversement. La courbe coupe l'axe des m ; c'est le type III, rencontré dans les solvants à 2 et 3 pour 100.

Type IV. — Le point d'intersection avec l'axe des m , si la concentration du solvant diminue encore, tendra à se rapprocher de l'origine. La courbe partira tangente à l'axe des m , et par suite tournera d'abord sa concavité vers l'axe des l ; puis, la concentration de l'électrolyte dissous augmentant, il y aura un point d'inflexion et concavité de la courbe ensuite vers l'axe des m . La variation moléculaire de conductibilité μ augmente d'abord avec m , passe par un maximum, puis diminue.

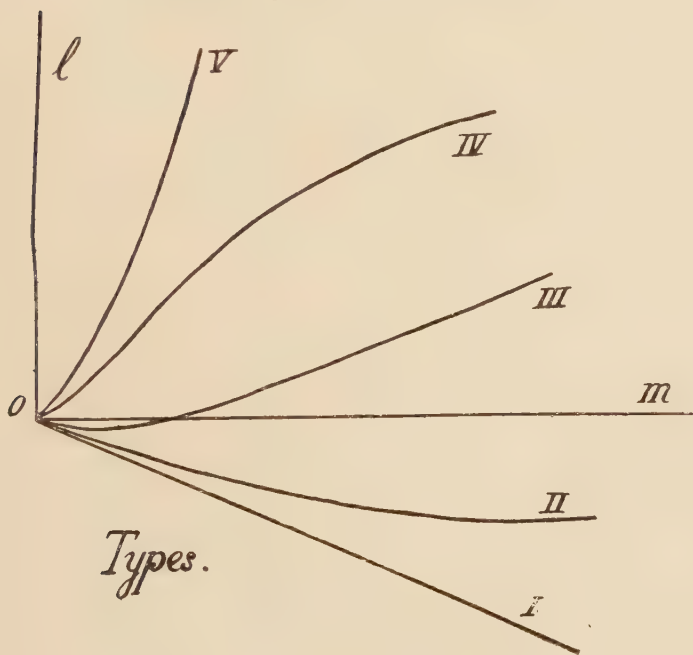
Type V. — La première partie de la courbe précédente constitue le type V; l augmente plus vite que m . Ce type est assez rare; il n'est présenté que par les corps

dissous donnant avec le solvant une action chimique, dont l'effet est la dissolution de nouveaux électrolytes dans un solvant moins concentré. Si ce solvant moins concentré a une conductibilité plus faible que celle du premier, la variation de conductibilité étant plus rapide que celle de la concentration, la diminution de conductibilité, due à la fois aux électrolytes dissous et à la rétrogradation du solvant, variera aussi beaucoup plus vite que la concentration du corps dissous.

Pour distinguer dans les divers types les cas où la conductibilité de la solution est plus petite ou plus grande que celle du solvant, nous leur avons adjoint un indice : α pour les solutions moins conductrices, β pour les solutions plus conductrices.

Les expériences ont été faites à 18°. Les courbes que

Courbes correspondant aux différents types.



l'on a tracées se rapportent aux solvants peu concentrés jusqu'à 5 pour 100, ou aux solvants très concentrés (97,5 et 100 pour 100). Entre 5 et 100 pour 100, les courbes étant des droites ou très voisines de droites, il était inutile de les dessiner; par contre, comme μ se calcule plus facilement que l , et que de plus il est constant dans le type I, on a dressé les Tableaux des valeurs observées et calculées de μ . Ces Tableaux montrent de suite, surtout pour le type I, la précision des mesures.

Nous avons groupé de plus, dans le Tableau suivant, les différents types rencontrés dans l'étude des solutions de SO^4Am^2 , SO^4K^2 , SO^4Na^2 , SO^4KH , $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$ dans les divers mélanges d'acide sulfurique et d'eau utilisés.

Types rencontrés dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau contenant au plus 1^{mol} de substance dissoute par litre de solution.

Pour- centage du solvant.	SO^4Am^2 .	SO^4K^2 .	SO^4Na^2 .	SO^4KH .	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$.	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$.
0,25...	$\text{IV}\beta$	$\text{IV}\beta$	$\text{IV}\beta$	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	III
0,5...	$\text{IV}\beta$	$\text{IV}\beta$	$\text{IV}\beta$	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	III
1.....	$\text{IV}\beta$	$\text{IV}\beta$	III	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	III
2.....	III	III	III	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$
3.....	III	III	III	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$
5.....	III	III	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$
10.....	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$
15.....	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\beta$	$\text{II}\alpha$	$\text{II}\alpha$
20.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{V}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
30.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
45.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
60.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
73.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
84,5...	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
88.....	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
92.....	$\text{V}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{I}\alpha$	$\text{II}\alpha$	$\text{I}\alpha$
97,5...	III	$\text{I}\beta$	$\text{I}\beta$	$\text{I}\beta$	III	$\text{I}\beta$
100.....	III	III	III	III	III	III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Acide 0,25 pour 100; $\lambda = 127.10^{-4}$ (voir fig. 5).

P.	m.	l.	μ		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² (P _m = 132). — Type IV _β .					
11,29	0,904	+ 8,24	+ 9,12	»	»
5,76	0,452	+ 4,41	+ 9,77	»	»
2,90	0,226	+ 2,30	+ 10,2	»	»
1,46	0,113	+ 1,13	+ 10	»	»
1	0,077	+ 0,73	+ 9,49	»	»
0,75	0,0556	+ 0,505	+ 9,08	»	»
SO ⁴ K ² (P _m = 174). — Type IV _β .					
7,887	0,482	+ 4,77	+ 9,91	»	»
3,995	0,241	+ 2,41	+ 10	»	»
2,63	0,154	+ 1,52	+ 9,87	»	»
2,04	0,120	+ 1,158	+ 9,65	»	»
1,53	0,0675	+ 0,578	+ 8,57	»	»
0,78	0,0338	+ 0,235	+ 6,95	»	»
SO ⁴ Na ² (P _m = 142). — Type IV _β .					
10,58	0,809	+ 4,9	+ 6,05	»	»
5,47	0,405	+ 2,835	+ 7	»	»
3,18	0,235	+ 1,65	+ 7,02	»	»
2,47 ²	0,185	+ 1,235	+ 6,68	»	»
1,25	0,092	+ 0,535	+ 5,82	»	»
0,64	0,046	+ 0,21	+ 4,56	»	»
SO ⁴ KH (P _m = 136). — Type II _β .					
13,34	1,067	+ 15,2	+ 14,25	»	»
6,90	0,533	+ 8,42	+ 15,8	»	»
6,19	0,476	+ 7,61	+ 16	»	»
3,50	0,266	+ 4,57	+ 17,2	»	»
3,15	0,238	+ 4,1	+ 17,23	»	»
1,80	0,133	+ 2,45	+ 18,4	»	»
CH ³ CO ² H (P _m = 60). — Type II _α (— $\mu = 0,1672 - 0,0066m$).					
8,57	1,445	— 0,228	— 0,1577	— 0,1577	0
4,30	0,722	— 0,117	— 0,162	— 0,1625	— 0,0005
3,814	0,64	— 0,104	— 0,163	— 0,163	0
2,16	0,36	— 0,060	— 0,166	— 0,1652	+ 0,0008
1,89	0,32	— 0,0525	— 0,164	— 0,1653	— 0,0013
0,98	0,16	— 0,027	— 0,1688	— 0,1667	+ 0,0021
CH ³ CO ² K (P _m = 98). — Type III.					
7,517	0,794	+ 3,104	+ 3,91	»	»
4,145	0,4315	+ 1,458	+ 3,38	»	»
2,2	0,216	+ 0,313	+ 1,45	»	»
1,12	0,108	— 0,271	— 2,51	»	»
0,97	0,099	— 0,356	— 3,6	»	»
0,575	0,054	— 0,577	— 10,7	»	»

Acide 0,5 pour 100; $\lambda = 237.10^{-4}$ (voir fig. 5).

P.	m.	L.	μ		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type IV β .					
10,68	0,86	+ 3,98	+ 4,63	»	»
5,5	0,43	+ 2,028	+ 4,71	»	»
2,78	0,215	+ 0,98	+ 4,56	»	»
1,43	0,107	+ 0,421	+ 3,94	»	»
1	0,0766	+ 0,234	+ 3,05	»	»
SO ⁴ K ² . — Type IV β .					
8,26	0,506	+ 2,453	+ 4,85	»	»
7,70	0,47	+ 2,29	+ 4,88	»	»
3,94	0,235	+ 1,034	+ 4,4	»	»
2	0,117	+ 0,422	+ 3,61	»	»
1,02	0,0588	+ 0,169	+ 2,87	»	»
0,8	0,0458	+ 0,11	+ 2,4	»	»
SO ⁴ Na ² . — Type IV β .					
10,44	0,803	+ 2,344	+ 2,92	»	»
5,42	0,4015	+ 1,252	+ 3,118	»	»
3,39	0,251	+ 0,710	+ 2,83	»	»
2,712	0,201	+ 0,524	+ 2,605	»	»
1,75	0,125	+ 0,27	+ 2,16	»	»
0,9	0,0625	+ 0,089	+ 1,417	»	»
SO ⁴ KH. — Type II β .					
8,005	0,624	+ 4,65	+ 7,46	»	»
7,782	0,608	+ 4,6	+ 7,57	»	»
4	0,304	+ 2,44	+ 8,04	»	»
2,05	0,152	+ 1,325	+ 8,72	»	»
1,04	0,076	+ 0,679	+ 8,93	»	»
CH ³ CO ² H. — Type II α ($-\mu = 0,1855 - 0,015m$).					
8,497	1,436	— 0,235	— 0,164	— 0,164	0
4,654	0,782	— 0,136	— 0,174	— 0,174	0
4,25	0,718	— 0,125	— 0,174	— 0,175	— 0,001
2,3	0,391	— 0,0687	— 0,1754	— 0,1798	— 0,0044
1,936	0,324	— 0,0574	— 0,177	— 0,1809	— 0,0039
CH ³ CO ² K. — Type III.					
11,07	1,19	+ 2,058	+ 1,73	»	»
5,66	0,593	+ 0,735	+ 1,24	»	»
2,9	0,298	— 0,035	— 0,118	»	»
1,46	0,149	— 0,454	— 3,05	»	»
1,083	0,111	— 0,58	— 5,21	»	»
0,74	0,0745	— 0,521	— 7	»	»

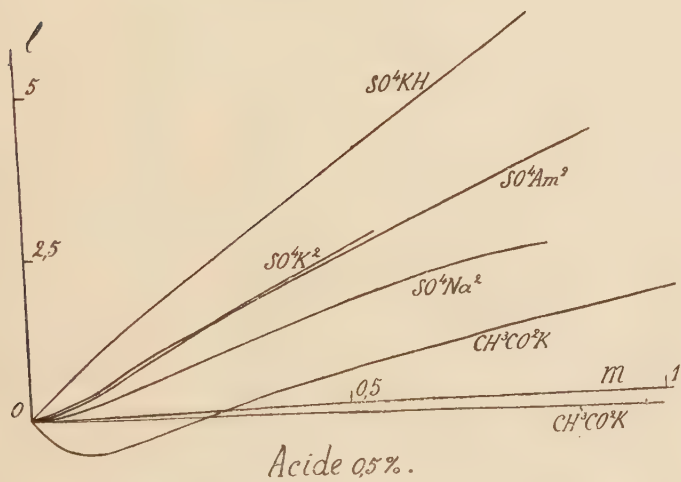
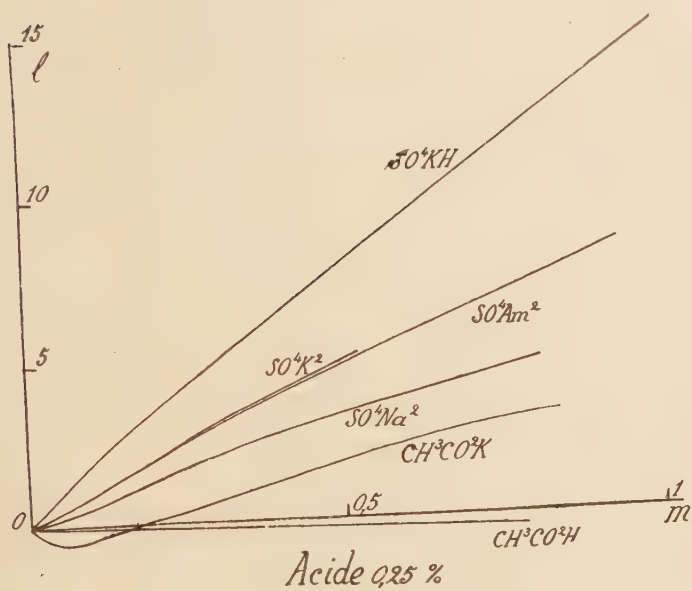


Fig. 5.

Acide 1 pour 100; $\lambda = 450.10^{-4}$ (voir fig. 6).

P.	m.	L.	observé.	calculé.	Δ .
SO ⁴ Am ² . — Type IV β .					
12	0,975	+ 2,1	+ 2,16	»	»
9,91	0,798	+ 1,74	+ 2,18	»	»
5,07	0,399	+ 0,786	+ 1,97	»	»
2,58	0,2	+ 0,312	+ 1,56	»	»
1,32	0,1	+ 0,106	+ 1,06	»	»
1	0,772	+ 0,063	+ 0,822	»	»
SO ⁴ K ² . — Type IV β .					
9,84	0,614	+ 1,3	+ 2,12	»	»
6,91	0,421	+ 0,821	+ 1,95	»	»
3,55	0,211	+ 0,293	+ 1,388	»	»
3,165	0,187	+ 0,242	+ 1,296	»	»
1,8	0,105	+ 0,092	+ 0,873	»	»
0,82	0,047	+ 0,012	+ 0,256	»	»
SO ⁴ Na ² . — Type III.					
10	0,77	+ 0,915	+ 1,188	»	»
5,08	0,385	+ 0,398	+ 1,034	»	»
3,424	0,255	+ 0,185	+ 0,725	»	»
1,72	0,1275	+ 0,016	+ 0,1255	»	»
1,32	0,0962	— 0,0065	— 0,068	»	»
0,37	0,0319	— 0,0163	— 0,511	»	»
SO ⁴ KH. — Type II β ($\mu = 4,7 - 0,82m$).					
8,8	0,693	+ 2,86	+ 4,13	+4,13	0
5,213	0,4	+ 1,75	+ 4,37	+4,37	0
4,53	0,346	+ 1,515	+ 4,38	+4,415	—0,035
2,68	0,2	+ 0,886	+ 4,43	+4,53	—0,1
1,38	0,1	+ 0,456	+ 4,56	+4,61	—0,15
0,71	0,05	+ 0,232	+ 4,64	+4,67	—0,03
CH ³ CO ² H. — Type II α ($-\mu = 0,1845 - 0,0121m$).					
9,535	1,616	— 0,266	— 0,165	—0,165	0
5	0,843	— 0,147	— 0,1744	—0,1744	0
2,4	0,404	— 0,073	— 0,1813	—0,1796	+0,0017
1,26	0,210	— 0,038	— 0,184	—0,182	+0,002
0,64	0,105	— 0,0196	— 0,187	—0,1839	+0,0031
CH ³ CO ² K. — Type III.					
10,92	1,17	+ 0,576	+ 0,492	»	»
5,64	0,59	— 0,101	— 0,172	»	»
2,84	0,295	— 0,501	— 1,7	»	»
1,43	0,148	— 0,537	— 3,63	»	»
0,72	0,074	— 0,321	— 4,34	»	»

Acide 2 pour 100; $\lambda = 885.10^{-4}$ (voir fig. 6).

P.	m.	10 ³ l.	10 ³ μ		Δ.
			observé.	calculé.	
SO ⁺ Am ² . — Type III.					
12,41	1,026	+ 890	+ 867	»	»
6,46	0,513	+ 352	+ 686	»	»
3,31	0,256	+ 97	+ 378	»	»
1,72	0,128	+ 9	+ 70	»	»
1	0,078	— 8	— 103	»	»
SO ⁺ K ² . — Type III.					
6,776	0,416	+ 202	+ 486	»	»
3,49	0,208	+ 25,5	+ 123	»	»
2,462	0,146	— 6,6	— 45	»	»
1,8	0,104	— 15,4	— 148	»	»
1,24	0,073	— 20,2	— 276	»	»
0,32	0,018	— 7,5	— 417	»	»
SO ⁺ Na ² . — Type III.					
9,95	0,774	+ 200	+ 258	»	»
5,4	0,404	+ 11,3	+ 28	»	»
5,2	0,387	+ 2,5	+ 6,4	»	»
2,7	0,193	— 70	— 361	»	»
1,46	0,101	— 64	— 627	»	»
0,76	0,0505	— 43,7	— 865	»	»
SO ⁺ KH. — Type II _β (μ = 2,2 — 0,26 m).					
12,09	0,98	+1900	+1938	+1938	0
6,31	0,49	+1003	+2048	+2082	34
4,556	0,35	+ 736	+2103	+2103	0
3,22	0,245	+ 514	+2110	+2125	15
2,38	0,175	+ 372	+2120	+2170	50
0,62	0,044	+ 96,4	+2210	+2220	10
CH ³ CO ² H. — Type II _α (—μ = 0,1845 — 0,012 m).					
8,081	1,376	— 231	— 168	—168	0
4,566	0,779	— 138	— 177	— 175,1	+ 1,9
4,042	0,688	— 122	— 178	— 177,2	+ 0,8
2,963	0,5	— 90	— 179	— 179	0
2,023	0,39	— 71	— 182	— 179,8	+ 2,2
1,013	0,195	— 35,5	— 182	— 182,2	— 0,2
CH ³ CO ² K. — Type II _α .					
11,18	1,213	— 182	— 150	»	»
5,35	0,566	— 552	— 976	»	»
2,9	0,303	— 593	— 1957	»	»
2,71	0,283	— 559	— 1976	»	»
1,47	0,151	— 362	— 2400	»	»
0,76	0,071	— 187	— 2637	»	»

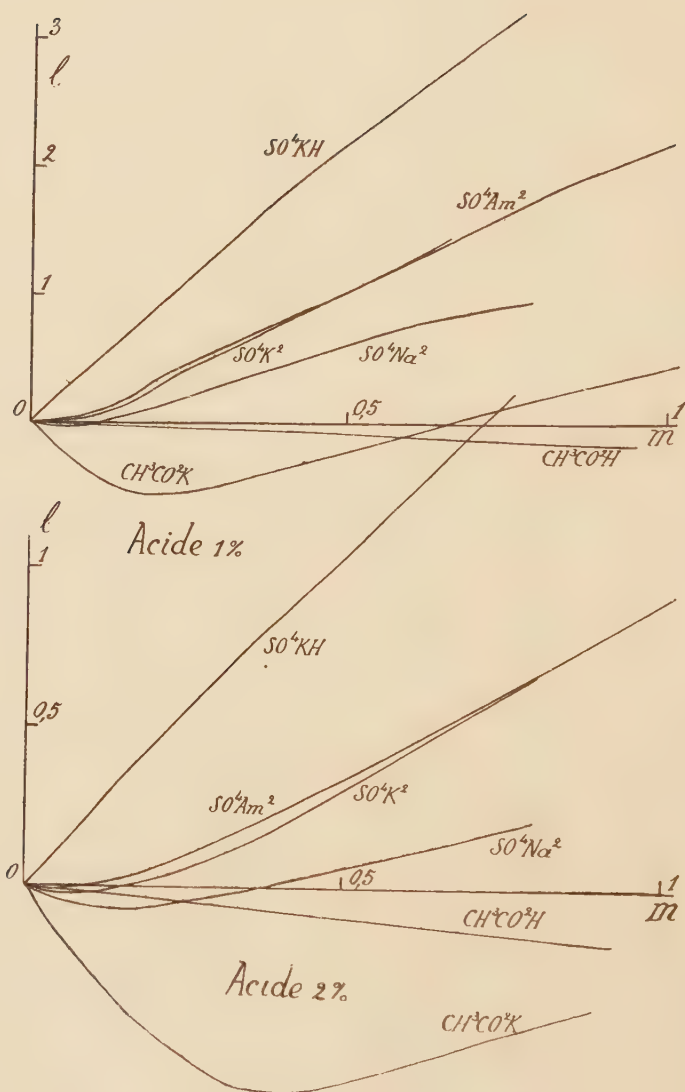


Fig. 6.

Acide 3 pour 100; $\lambda = 1208 \cdot 10^{-4}$ (voir fig. 7).

P.	m.	$10^3 l.$	observé.	$10^3 \mu$		Δ .
				calculé.		
SO ⁴ Am ² . — Type III.						
11,69	0,964	+ 424	+ 440	»	»	
6,837	0,548	+ 157	+ 286	»	»	
6,04	0,482	+ 117	+ 242	»	»	
3,51	0,274	+ 13	+ 47	»	»	
1,56	0,12	— 20	— 167	»	»	
1	0,08	— 14	— 180	»	»	
SO ⁴ K ² . — Type III.						
9,37	0,59	+ 122	+ 206	»	»	
4,86	0,295	— 14,7	— 50	»	»	
3,626	0,218	— 33	— 151	»	»	
2,5	0,1475	— 37	— 253	»	»	
1,85	0,1091	— 33,5	— 307	»	»	
0,5	0,0273	— 12,3	— 450	»	»	
SO ⁴ Na ² . — Type III.						
12,98	1,038	+ 45	+ 43	»	»	
8,36	0,646	— 46	— 72	»	»	
6,82	0,519	— 69	— 133	»	»	
4,3	0,323	— 105	— 326	»	»	
1,831	0,139	— 82	— 592	»	»	
0,95	0,069	— 48,3	— 700	»	»	
SO ⁴ KH. — Type II _{β} ($\mu = 1,397 - 0,16m$).						
12,22	1,002	+ 1240	+ 1237	+ 1237		0
6,4	0,501	+ 666	+ 1329	+ 1320		9
4,606	0,356	+ 478	+ 1343	+ 1343		0
3,35	0,25	+ 340	+ 1360	+ 1360		0
2,4	0,178	+ 245	+ 1380	+ 1370		10
0,65	0,0445	+ 63	+ 1430	+ 1390		40
CH ³ CO ² H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1845 - 0,011m$).						
12,3	2,121	— 335	— 158	— 158		0
6,18	1,06	— 181	— 171	— 172,9		— 1,9
5,02	0,857	— 150	— 175	— 175		0
3,11	0,53	— 93	— 176	— 179		— 3
2,52	0,428	— 76	— 177	— 180		— 3
CH ³ CO ² K. — Type II _{α} .						
7,637	0,822	— 584	— 711	»		»
3,85	0,411	— 591	— 1440	»		»
2,47	0,26	— 442	— 1700	»		»
1,94	0,2055	— 370	— 1800	»		»
1,24	0,13	— 242	— 1866	»		»
0,63	0,065	— 129	— 1987	»		»

B.

4

Acide 5 pour 100; $\lambda = 2065.10^{-4}$ (voir fig. 7).

P.	m.	10 ³ L.	10 ³ μ		Δ.
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type III.					
13,56	1,139	+ 118	+ 103	»	»
7,44	0,606	— 7	— 11,5	»	»
7,1	0,57	— 12	— 21,7	»	»
3,85	0,303	— 40	— 131	»	»
2,05	0,1515	— 31	— 205	»	»
1,06	0,0758	— 19	— 253	»	»
SO ⁴ K ² . — Type III.					
10,42	0,671	— 68	— 102	»	»
5,42	0,335	— 79	— 236	»	»
3,73	0,228	— 61	— 270	»	»
2,8	0,168	— 53	— 315	»	»
1,9	0,114	— 37	— 327	»	»
0,96	0,057	— 20	— 362	»	»
SO ⁴ Na ² . — Type II _α .					
8,79	0,689	— 186	— 270	»	»
4,6	0,345	— 142	— 411	»	»
1,601	0,123	— 62	— 506	»	»
1,12	0,086	— 48	— 555	»	»
0,41	0,03	— 18,3	— 590	»	»
SO ⁴ KH. — Type II _β (μ = 0,713 — 0,07m).					
10,20	0,83	+ 544	+ 655	+ 655	0
5,28	0,415	+ 284	+ 684	+ 684	0
3,84	0,3	+ 204	+ 683	+ 692	— 9
1,97	0,15	+ 104	+ 693	+ 702,5	— 9,5
1,38	0,1038	+ 74	+ 713	+ 706	+ 7
CH ³ CO ² H. — Type II _α (— μ = 0,1845 — 0,0105m).					
8,82	1,533	— 259	— 169	— 169	0
3,415	0,59	— 104	— 176	— 178,2	— 2,2
2,751	0,474	— 82	— 173	— 179,5	— 6,5
1,72	0,295	— 53	— 180	— 181,4	— 1,4
0,44	0,0735	— 13,5	— 182	— 183,7	— 1,7
CH ³ CO ² K. — Type II _α .					
6,9	0,75	— 654	— 873	»	»
3,47	0,375	— 413	— 1101	»	»
2,234	0,2375	— 277	— 1167	»	»
1,12	0,119	— 143	— 1205	»	»
0,88	0,0935	— 114	— 1217	»	»

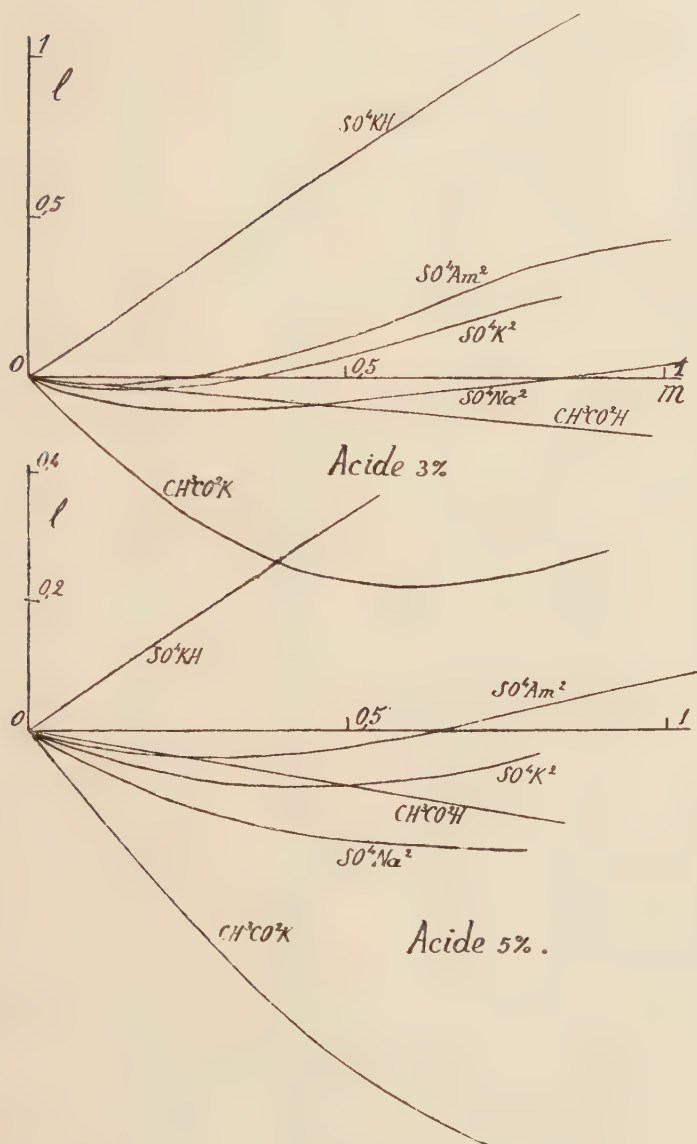


Fig. 7.

Acide 10 pour 100; $\lambda = 3920.10^{-6}$.

P.	m.	$10^3 l.$	$10^3 \mu$		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,1898 - 0,076 m$).					
9,46	0,8	-103	-129	-129	0
4,84	0,4	-64	-160	-159,4	+ 0,6
2,74	0,224	-39,6	-177	-172,8	+ 4,2
2,5	0,2	-35,8	-179	-174,6	+ 4,4
1	0,0815	-15	-184	-184	0
SO ⁴ K ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,2454 - 0,042 m$).					
9,56	0,63	-138	-219	-219	0
4,95	0,315	-72,7	-231	-232,4	- 1,4
3,215	0,201	-47,6	-237	-237	0
2,52	0,157	-37,8	-241	-239	+ 2
1,28	0,079	-19,2	-244	-242	+ 2
SO ⁴ Na ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,391 - 0,083 m$).					
8,586	0,69	-229	-333	-333	0
4,43	0,346	-125	-362	-362	0
2,26	0,173	-67,4	-390	-376,7	-13,3
1,631	0,1278	-48,5	-380	-380	0
0,83	0,0639	-24,4	-382	-386	- 4
SO ⁴ KH. — Type II _{β} ($\mu = 0,2605 - 0,056 m$).					
10,38	0,867	+184	+212	+212	0
5,34	0,433	+101	+233	+236,5	- 3,5
3,073	0,245	+ 60	+247	+247	0
2,75	0,2165	+ 52,8	+244	+248,8	- 4,8
1,56	0,1213	+ 30	+247	+253,8	- 6,8
CH ³ CO ² H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1767 - 0,0105 m$).					
12,59	2,26	-346	-153	-153	0
6,3	1,13	-184	-163	-164,9	- 1,9
5,754	1,026	-172	-168	-166	+ 2
3,16	0,56	-96,3	-172	-170,9	+ 1,1
1,58	0,28	-48,2	-172	-173,8	- 1,8
CH ³ CO ² K. — Type II _{α} ($-\mu = 0,674 - 0,057 m$).					
3,498	0,385	-251	-652	-652	0
3,13	0,379	-247	-650	-652,2	- 2,2
1,752	0,193	-128	-663	-663	0
1,716	0,19	-126	-664	-663,2	+ 0,8
0,877	0,0963	-65	-674	-668,6	+ 5,4

Acide 15 pour 100; $\lambda = 5450, 10^{-4}$.

P.	m.	$10^3 L$.	$10^3 \mu$.		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,159 - 0,014 m$).					
12,16	1,066	—153	—144	—144	0
6,21	0,533	—81,5	—153	—152,6	+ 0,4
3,065	0,26	—40,3	—155	—155	0
1,157	0,133	—21,5	—162	—157	+ 5
0,8	0,065	—10,8	—167	—158	+ 9
SO ⁴ K ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,207 - 0,018 m$).					
9,01	0,611	—119,7	—196	—196	0
4,66	0,3055	—60,4	—198	—201,6	—3,6
2,98	0,193	—38,2	—198	—204,5	—6,5
1,25	0,0763	—15,7	—205,7	—205,7	0
0,81	0,0482	—9,93	—206	—206,1	—0,1
SO ⁴ Na ² . — Type II _{α} ($-\mu = 0,333 - 0,027 m$).					
8,607	0,711	—222	—313	—313	0
6,94	0,567	—179	—315	—318	—3
4,46	0,358	—115,8	—323	—323	0
2,407	0,192	—62,4	—325	—328	—3
2,24	0,177	—59,8	—336	—328	+ 8
SO ⁴ KH. — Type II _{β} ($\mu = 0,0802 - 0,021 m$).					
11,49	0,996	+ 59	+ 59,2	+ 59,2	0
5,92	0,498	+ 36,7	+ 73,7	+ 69,7	+ 4
3,01	0,249	+ 19	+ 76,3	+ 75	+ 1,3
2,765	0,228	+ 17,3	+ 75,9	+ 75,9	0
1,54	0,125	+ 10,3	+ 80,3	+ 78	+ 2,3
CH ³ CO ² H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,173 - 0,01 m$).					
7,62	1,402	—223	—159	—159	0
3,81	0,701	—117	—167	—166	+ 1
3,43	0,63	—105	—166,6	—166,6	0
1,91	0,355	—60	—169	—169,5	—0,5
0,96	0,178	—30,8	—173	—171,2	+ 1,8
CH ³ CO ² K. — Type II _{α} ($-\mu = 0,4807 - 0,032 m$).					
5,62	0,647	—297	—460	—460	0
2,83	0,323	—151,8	—470	—470,5	—0,5
1,78	0,3018	—142	—471	—471	0
1,42	0,161	—76,6	—476	—475,6	+ 0,4
0,72	0,08	—38,4	—480	—478,2	—1,8

Acide 20 pour 100; $\lambda = 6530.10^{-4}$.

P.	m.	$-10^3 L$.	$-10^3 \mu$		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _{α} .					
10,7	0,972	142	146	Moy. : 145,8	+ 0,2
5,5	0,486	71,4	147		+ 1,2
2,9	0,254	37	145		— 0,8
2,31	0,201	28	143		— 2,8
1,39	0,121	18	148		+ 2,2
SO ⁴ K ² . — Type I _{α} .					
8,97	0,6288	118	188	Moy. : 186,5	+ 1,5
4,64	0,3144	57,2	182		— 4,5
3,245	0,218	40	185		— 1,5
2,36	0,157	29,5	188		+ 1,5
0,86	0,055	10,4	190		+ 3,5
SO ⁴ Na ² . — Type I _{α} .					
3,84	0,318	101,7	320	Moy. : 324,8	— 4,8
2,364	0,193	62	320		— 4,8
1,96	0,159	52	326		+ 1,2
1,20	0,0965	31,8	330		+ 5,2
0,99	0,079	25,9	328		+ 2,2
SO ⁴ KH. — Type V _{α} (isoconductibilité).					
11,79	1,06	17,3	16,3	»	»
5,09	0,53	1,3	2,5	»	»
3,76	0,32	0	0	»	»
1,9	0,16	0	0	»	»
CH ³ CO ² H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1678 - 0,0094 m$).					
11,12	2,116	313	148	148	0
6,086	1,158	182	157	157	0
3,044	0,579	94	162	162,5	— 0,5
2,78	0,529	87,3	165	163	+ 2
1,4	0,264	45	170	165,5	+ 4,5
CH ³ CO ² K. — Type I _{α} .					
6,34	0,755	264	350	Moy. : 353	— 3
2,99	0,352	123,3	350		— 3
1,60	0,188	67	355		+ 2
1,51	0,176	62	352		— 1
0,81	0,094	33,6	358		+ 5

Acide 30 pour 100; $\lambda = 7408,10^{-4}$.

P.	m.	— 10 ³ L.	— 10 ³ μ		Δ.
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _α .					
10,91	1,046	140	133	Moy. : 132,4	+ 0,6
5,49	0,523	69	132		— 0,4
3,132	0,292	38	130		— 2,4
1,6	0,146	19,3	132		— 0,4
0,8	0,073	9,9	135		+ 2,6
SO ⁴ K ² . — Type I _α .					
7,217	0,528	90,8	172	Moy. : 172,75	— 0,75
3,66	0,264	45,7	173		+ 0,25
1,84	0,132	22,7	172		— 0,75
0,92	0,066	11,5	174		+ 1,25
SO ⁴ Na ² . — Type I _α .					
6,715	0,604	168,5	278	Moy. : 278,3	— 0,3
6,02	0,538	150	278		— 0,3
3,4	0,302	84,4	279,4		+ 1,1
3,02	0,269	74	275		— 3,3
1,71	0,151	42,4	280,7		+ 2,4
SO ⁴ KH. — Type I _α .					
9,18	0,865	67,4	77,9	Moy. : 78,2	— 0,2
4,96	0,456	36,4	80		+ 1,8
3,615	0,331	26,6	80,3		+ 2,1
2,5	0,228	17,1	75		— 3,2
1,25	0,114	8,9	78		— 0,2
CH ³ CO ² H. — Type II _α (— μ = 0,1573 — 0,009m).					
8,942	1,808	255	141	141	0
4,736	0,96	141	147	148,7	— 1,7
4,571	0,904	132,8	146,8	149,2	— 2,4
2,285	0,452	69	153	153,3	— 0,3
1,143	0,226	35,9	159	155,3	+ 3,7
CH ³ CO ² K. — Type I _α .					
6,38	0,811	175	216	Moy. : 213,4	+ 2,6
3,21	0,406	86,8	214		+ 0,6
2,343	0,294	62,3	212		— 1,4
1,62	0,203	42,6	210		— 3,4
0,81	0,1014	21,8	215		+ 1,6

Acide 45 pour 100; $\lambda = 6180.10^{-4}$.

P.	m.	$-10^3 L$	$-10^3 \mu$		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _{α} .					
6,08	0,63	70,5	112	Moy. : 109	+ 3
3,06	0,315	34	108		— 1
1,54	0,157	16,6	106		— 3
1	0,103	11,3	110		+ 1

SO⁴K². — Type I _{α} .

2,035	0,1594	27,4	171,8	Moy. : 167	+ 4,8
1,046	0,082	13,6	165		— 2
1,02	0,08	13,3	166		— 1
0,523	0,041	6,8	165		— 2

SO⁴Na². — Type I _{α} .

2,237	0,214	54	253	Moy. : 250,2	+ 2,8
1,863	0,178	44	248		— 2,2
1,118	0,1073	27	251,6		+ 1,4
0,932	0,089	22,2	248,3		— 1,9

SO⁴KH. — Type I _{α} .

2,202	0,22	26,8	122	Moy. : 117,7	+ 4,3
1,101	0,114	13,5	115		— 2,7
0,8	0,08	9,3	116		— 1,7
0,55	0,055	6,5	118		+ 0,3

CH³CO²H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1495 - 0,008 m$).

8,74	1,944	260	134	134	0
5,34	1,19	167	141	140	+ 1
4,39	0,972	138	142	142	0
2,69	0,595	85,2	143	144,7	— 1,7
1,36	0,298	44,4	149	147,1	+ 1,9

CH³CO²K. — Type I _{α} .

1,416	0,2	35,6	178	Moy. : 176	+ 2
0,884	0,122	21,2	174		0
0,723	0,1	17,6	176		— 2

Acide 60 pour 100; $\lambda = 3715.10^{-4}$.

P.	m.	— 10 ³ l.	— 10 ³ μ		Δ.
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _α .					
6,52	0,747	88,3	118	Moy. : 114,7	+ 3,3
3,26	0,373	42,6	114		— 0,7
1,64	0,187	21	113		— 1,7
1	0,114	13	114		— 0,7

SO ⁴ K ² . — Type I _{α} .					
0,9	0,078	14,3	184	Moy. : 183,7	+ 0,3
0,75	0,065	11,9	183		— 0,7
0,45	0,039	7,2	186		+ 2,3
0,375	0,0325	5,9	182		— 1,7

SO ⁴ Na ² . — Type I _{α} .					
0,932	0,0993	23,5	236	Moy. : 231,5	+ 4,5
0,689	0,073	16,6	228		— 3,5
0,466	0,0495	11,4	230		— 1,5
0,345	0,0365	8,4	232		+ 0,5

SO ⁴ KH. — Type I _{α} .					
1,024	0,114	17,8	156	Moy. : 156	0
0,894	0,099	15,2	154		— 2
0,512	0,057	9	158		+ 2

CH³CO²H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1555 - 0,008m$).

8,46	2,064	285	138	139,1	— 1,1
5,068	1,248	181	145	145,5	— 0,5
4,24	1,032	151,5	146,8	147,3	— 0,5
2,535	0,624	91,7	147	150,5	— 3,5
2,13	0,516	77,4	150,5	151,3	— 0,8

CH³CO²K. — Type I _{α} .

0,763	0,117	19,9	170	Moy. : 174,2	— 4,2
0,479	0,0735	12,8	174		— 0,2
0,382	0,0585	10,3	177		+ 2,8
0,24	0,0368	6,5	176		+ 1,8

Acide 73 pour 100; $\lambda = 1760,10^{-4}$.

P.	m.	$-10^3 L$.	$-10^3 \mu$		Δ .
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _{α} .					
6,6	0,832	108	130	Moy. : 129,2	+ 0,8
3,3	0,416	53,2	128		— 1,2
2,082	0,261	35	134		+ 4,8
1,65	0,208	26,2	126		— 3,2
1,184	0,148	18,9	128		— 1,2

SO ⁴ K ² . — Type I _{α} .					
2,330	0,222	49,5	223	Moy. : 226,7	— 3,7
1,547	0,1473	33,8	230		+ 3,3
1,16	0,111	25,3	228		+ 1,3
0,58	0,056	12,4	226		— 0,7

SO ⁴ Na ² . — Type I _{α} .					
0,85	0,099	27,1	274	Moy. : 273	+ 1
0,47	0,055	14,8	270		— 3
0,43	0,05	13,8	276		+ 3
0,22	0,025	6,8	272		— 1

SO ⁴ KH. — Type I _{α} .					
1,645	0,199	31,2	156	Moy. : 157,5	— 1,5
0,964	0,117	18,7	160		+ 2,5
0,824	0,1	15,6	156		— 1,5
0,652	0,079	12,5	158		+ 0,5

CH³CO²H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,156 - 0,008m$).

7,44	1,98	276,7	140	140	0
3,74	0,99	147	148	148	0
1,88	0,495	77,6	156,7	152	+ 4,7
1,685	0,454	71,3	157	152,4	+ 4,6
0,95	0,247	40,1	162	154	+ 8

CH³CO²K. — Type I _{α} .

0,731	0,123	22	179	Moy. : 182	— 3
0,33	0,055	10,3	186		+ 4
0,18	0,031	5,6	181		— 1

Acide 84,5 pour 100 ($\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$); $\lambda = 980.10^{-4}$.

P.	m.	$-10^3 l.$	$-10^3 \mu$		$\Delta.$
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _{α} .					
5,46	0,734	168	230	Moy. : 232,3	(- 2,3
2,74	0,369	86,7	235		(+ 2,7
1,48	0,199	45,5	228,3		(- 4
0,87	0,117	27,2	232,4		(+ 0,1
0,435	0,0585	13,8	235,8		(+ 3,5

SO ⁴ K ² . — Type I _{α} .					
1,7	0,174	61,8	353	Moy. : 346,7	(+ 6,3
1,203	0,123	42,3	344		(- 2,7
1,053	0,108	37,6	347		(+ 0,3
0,891	0,092	31,5	343		(- 3,7

SO ⁴ Na ² . — Type I _{α} .					
0,672	0,0844	35,1	416	Moy. : 414,5	(+ 1,5
0,577	0,0725	30,4	419		(+ 4,5
0,47	0,0591	24,2	410		(- 4,5
0,34	0,0422	17,4	413		(- 1,5

SO ⁴ KH. — Type I _{α} .					
1,79	0,234	47	201	Moy. : 196	(+ 5
0,9	0,117	22,7	196		(0
0,812	0,106	20,3	191		(- 5
0,45	0,0585	11,4	196		(0

CH³CO²H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,1796 - 0,0143m$).

9,613	2,7	381	141	141	0
4,675	1,35	213	158	160,3	- 2,3
4,02	1,164	189	163	163	0
2,57	0,752	122,9	163,5	169,2	- 5,7
0,70	0,2067	36,4	176	176,6	- 0,6

CH ³ CO ² K. — Type I _{α} .					
1,043	0,189	62,4	332	Moy. : 336,7	(- 4,7
0,68	0,123	42	341		(+ 4,3
0,52	0,09	30,2	336		(- 0,7
0,34	0,061	20,6	338		(+ 1,3

Acide 88 pour 100; $\lambda = 1031.10^{-4}$.

P.	m.	$-10^3 l.$	$-10^3 \mu$		$\Delta.$
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type I _{α} .					
7,95	1,086	263,5	242,6	Moy. : 244,6	$\left\{ \begin{array}{l} - 2 \\ - 1,6 \\ + 3,4 \\ + 0,4 \end{array} \right.$
4,708	0,643	156	243		
2,915	0,398	98,8	248		
1,454	0,199	48,8	245		

SO ⁴ K ² . — Type I _{α} .					
1	0,104	37,7	363	Moy. : 360,5	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,5 \\ - 3,5 \\ - 0,5 \\ + 1,5 \end{array} \right.$
0,956	0,0997	35,6	367		
0,5	0,052	18,7	360		
0,498	0,0498	18	362		

SO ⁴ Na ² . — Type I _{α} .					
1,526	0,195	81	415,3	Moy. : 420,1	$\left\{ \begin{array}{l} - 4,8 \\ + 2,9 \\ - 0,1 \\ + 1,9 \end{array} \right.$
1,386	0,177	74,8	423		
0,763	0,097	40,7	420		
0,693	0,088	37,1	422		

SO ⁴ KH. — Type I _{α} .					
1,219	0,1622	36,3	224	Moy. : 220,6	$\left\{ \begin{array}{l} + 3,4 \\ - 2,6 \\ - 0,6 \end{array} \right.$
1,189	0,1582	34,5	218		
0,723	0,0962	21,1	220		

CH ³ CO ² H. — Type II _{α} ($-\mu = 0,204 - 0,016 m$).					
8,23	2,37	395	166,6	166,6	0
5,6	1,632	291	178,4	178,4	0
3,141	0,928	174,7	188	189,2	- 1,2
1,531	0,456	88,4	194	196,7	- 2,7

CH ³ CO ² K. — Type I _{α} .					
0,877	0,161	62,1	385	Moy. : 382,5	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,5 \\ - 2,5 \\ + 0,5 \\ - 0,5 \end{array} \right.$
0,55	0,101	38,4	380		
0,438	0,081	30,8	383		
0,275	0,0506	19,3	382		

Acide 92 pour 100; $\lambda = 1103.10^{-4}$ (voir fig. 8).

P.	m.	— 10 ³ L.	— 10 ³ μ		Δ.
			observé.	calculé.	
SO ⁴ Am ² . — Type V _α .					
8,756	1,208	225	186	»	»
5,116	0,706	125	177	»	»
4,49	0,62	108	175	»	»
3,177	0,439	69,7	159	»	»
1,066	0,148	22,7	154	»	»
SO ⁴ K ² . — Type I _α .					
1,076	0,114	30,6	269	Moy. : 266,7	+ 2,3
1,061	0,112	29,6	265		— 1,7
0,538	0,057	15,2	267		+ 0,3
0,53	0,056	14,9	266		— 0,7
SO ⁴ Na ² . — Type I _α .					
1,77	0,228	83,4	366	Moy. : 369,5	— 3,5
1,29	0,166	62	373		+ 3,5
0,88	0,114	42	370		+ 0,5
0,64	0,083	30,6	369		— 0,5
SO ⁴ KH. — Type I _α .					
1,307	0,176	38	216	Moy. : 217,2	— 1,2
0,787	0,106	22,9	216		— 1,2
0,653	0,088	19,2	218		+ 0,8
0,394	0,053	11,4	219		+ 1,8
CH ³ CO ² H. — Type II _α (— μ = 0,1666 — 0,0025 m).					
7,77	2,26	363	161	161	0
3,488	1,04	170	163,6	164	— 0,4
2,077	0,624	103	165	165	0
1	0,302	51	169	165,8	+ 3,2
CH ³ CO ² K. — Type I _α .					
1	0,186	55,8	300	Moy. : 301	— 1
0,574	0,107	32,4	303		+ 2
0,5	0,093	28	301		0
0,287	0,054	15,4	300		— 1

Acide 97,5 pour 100; $\lambda = 795.10^{-4}$ (voir fig. 8).

P.	m.	$+10^3 l.$	$+10^3 \mu$		$\Delta.$
			observé.	calculé.	

SO⁴Am². — Type III.

17,6	2,44	0	0	»	»
13,8	1,92	171	89	»	»
9,74	1,353	307	227	»	»
5,45	0,758	288	381	»	»
3,8	0,53	231	437	»	»
1,92	0,267	137	512	»	»
0,726	0,101	32,5	322	»	»

SO⁴K². — Type I_β.

1,206	0,128	52,2	408	Moy. : 406,3	{ + 1,7 + 2,7 — 4,3
1,15	0,123	50,6	409		
0,59	0,063	25,3	402		

SO⁴Na². — Type I_β.

1,31	0,171	29,4	172	Moy. : 176	{ — 4 0 + 4
1,154	0,15	26,4	176		
0,685	0,091	16,4	180		

SO⁴KH. → Type I_β.

1,523	0,206	53,5	260	Moy. : 263,7	{ — 3,7 + 1,3 — 1,7 + 4,3
1,207	0,163	43,2	265		
1,067	0,144	37,7	262		
0,847	0,115	30,8	268		

CH³CO²H. — Type III.

9,67	2,8	— 22,7	— 8,1	»	»
8,1	2,36	+ 33	+ 14	»	»
5,58	1,65	+ 96,7	+ 58,6	»	»
2,25	0,68	+ 89,7	+ 132	»	»
2,01	0,61	+ 85,4	+ 140	»	»
1	0,3	+ 54	+ 180	»	»

CH³CO²K. — Type I_β.

0,757	0,142	57,2	403	Moy. : 403	{ 0 — 1 + 1
0,629	0,118	47,4	402		
0,378	0,071	28,7	404		

Acide 100 pour 100; $\lambda = 90,1 \cdot 10^{-4}$ (voir *fig.* 8).

P.	m.	L.	μ .
SO ⁴ Am ² . — Type III.			
5,257	0,7307	+ 6,217	+ 8,51
2,38	0,331	+ 3,33	+ 10,1
1,586	0,2207	+ 2,15	+ 9,74
0,606	0,0845	+ 0,323	+ 3,82
0,292	0,0406	— 0,0855	— 2,102
SO ⁴ K ² . — Type III.			
1,289	0,1369	+ 0,919	+ 6,71
1,128	0,1198	+ 0,727	+ 6,07
0,833	0,0884	+ 0,351	+ 3,97
0,682	0,0724	+ 0,162	+ 2,237
0,551	0,0585	+ 0,0246	+ 0,4205
0,2715	0,0288	— 0,1257	— 4,37
SO ⁴ Na ² . — Type III.			
1,451	0,1887	+ 1,48	+ 7,843
0,7566	0,0984	+ 0,436	+ 4,43
0,4033	0,05247	— 0,018	— 0,343
0,366	0,0476	— 0,0528	— 1,109
0,282	0,0367	— 0,1177	— 3,207
SO ⁴ KH. — Type III.			
1,051	0,1425	+ 0,532	+ 3,733
0,882	0,1196	+ 0,370	+ 3,10
0,8124	0,1101	+ 0,206	+ 1,87
0,505	0,0685	— 0,092	— 1,343
0,394	0,0534	— 0,133	— 2,49
0,2902	0,03935	— 0,1364	— 3,466
CH ³ CO ² H. — Type III.			
4,789	1,427	+ 5,222	+ 3,66
2,63	0,793	+ 3,395	+ 4,281
1,403	0,4262	+ 1,923	+ 4,51
0,9293	0,2828	+ 1,051	+ 3,716
0,586	0,1783	+ 0,354	+ 1,985
CH ³ CO ² K. — Type III.			
1,206	0,2261	+ 2,036	+ 9,004
0,8646	0,1621	+ 1,271	+ 7,84
0,6014	0,1127	+ 0,651	+ 5,776
0,435	0,0815	+ 0,283	+ 3,47
0,2056	0,0385	— 0,0894	— 2,318

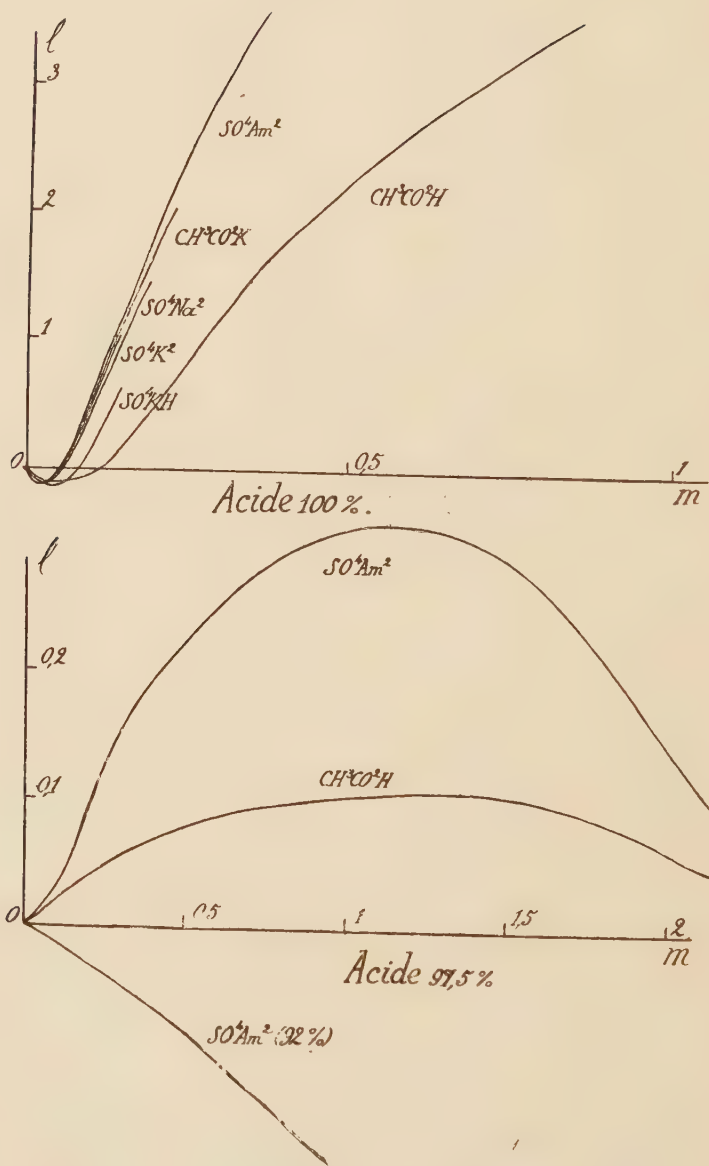


Fig. 8.

Remarques sur les Tableaux de nombres.

Remarque 1. — Les courbes données par le sulfate d'ammonium et le sulfate de potassium dans les acides 0,25, 0,5 et 1 pour 100 montrent sensiblement la même variation de conductibilité. On voit donc que la loi des conductibilités moléculaires établie pour les solutions étendues ($\frac{1}{100}$ de molécule par litre au plus) s'applique, pour ces sels, à des solutions contenant jusqu'à $\frac{5}{10}$ de molécule de sel par litre dans l'eau contenant jusqu'à $\frac{1}{10}$ de molécule d'acide par litre. Pour les pourcentages plus élevés du solvant, on ne trouve pas de relation entre le poids moléculaire et la variation de conductibilité; la loi ne redevient applicable que dans l'acide sulfurique pur à son minimum de conductibilité (¹). Nous avons vu, au commencement de ce Chapitre, que l'addition d'eau à l'acide sulfurique 100 pour 100 employé provoquait une diminution de conductibilité, due soit à la transformation de l'anhydride en acide sulfurique, soit à la dilution de l'acide, suivant que le minimum de conductibilité a lieu pour SO^4H^2 théorique ou pour $\text{SO}^4\text{H}^2 + \epsilon\text{H}^2\text{O}$. Or, comme nous le verrons au Chapitre IV, la formation d'un pyrosulfate dans le cas des sulfates et bisulfates, d'une combinaison acéto-sulfurique dans le cas de l'acide acétique, d'un pyrosulfate et de la même combinaison acéto-sulfurique dans le cas de l'acétate, entraîne la formation d'eau comme second produit de la réaction. L'effet de cette eau est de donner lieu tout d'abord à une diminution de

(¹) La loi de Kohlrausch n'est pas applicable non plus. Il n'est possible, en effet, de représenter les variations moléculaires observées qu'en attribuant aux ions SO_4^{--} , K^+ , Am^+ , Na^+ des coefficients variables avec le solvant et n'ayant, dans les divers solvants, aucun rapport entre eux. La loi suppose de plus une ionisation complète des sulfates, ce qui n'a pas lieu.

conductibilité. Mais, une fois le maximum de diminution obtenu, on voit que les courbes se superposent sensiblement pour les sulfates, d'où la conclusion suivante : « la loi des conductibilités moléculaires, établie pour l'eau par M. Bouty, généralisée par lui pour l'acide azotique, est aussi applicable à l'acide sulfurique » à la condition, toutefois, de prendre l'acide de conductibilité minima. De plus, comme pour l'eau et l'acide azotique, la courbe étant d'abord sensiblement une droite à partir du minimum de conductibilité, il en résulte que la conductibilité moléculaire reste d'abord constante pour des solutions contenant au plus $\frac{2}{10}$ de molécule par litre; au delà de cette concentration, la conductibilité moléculaire diminue.

Comparaison de l'acide sulfurique pur et de l'eau.

— Si nous comparons les variations de conductibilité des solutions à $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{5}{10}$ de molécule par litre dans l'acide sulfurique et dans l'eau, nous trouvons que les solutions sont souvent plus conductrices dans l'acide que dans l'eau, et la différence est d'autant plus grande que la concentration est plus forte; dans ce cas, en effet, l'influence de la diminution de conductibilité due au solvant employé est de plus en plus faible; si même on en tient compte, on trouve alors que, dans l'acide au minimum de conductibilité, les solutions, même étendues, sont bien meilleures conductrices que les solutions aqueuses, à l'exception peut-être de celles des bisulfates.

L'acide sulfurique est un dissolvant dissociant meilleur que l'eau, ce qui confirme, en les complétant, les résultats de Walden.

Comparaison des solutions sulfuriques et aqueuses.

	Acide sulfurique.			Eau.	
	m.	$10^3 \cdot \lambda - \lambda_0$	$10^3 \cdot \mu$	$10^3 \cdot \lambda'$	$10^3 \cdot \mu' (1)$
$\text{SO}^4\text{Am}^2 \dots$	0,1	4,68	46,8	8,55	85,5
	0,2	16,6	83	15,62	78,1
	0,5	42	84	37,8	75,6
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}..$	0,1	— 0,54	— 5,4	0,46	4,6
	0,2	+ 4,32	+ 21,6	0,648	6,48
	0,5	20,5	41	1,05	10,5
$\text{SO}^4\text{K}^2 \dots$	0,1	4,41	44,1	8,78	87,8
	0,2	15,1	75,5	16,16	80,8
$\text{SO}^4\text{Na}^2 \dots$	0,1	4,05	40,5	7,14	71,4
	0,2	14,4	72	13,56	62,8
$\text{SO}^4\text{KH} \dots$	0,1	1,09	10,9	25,4	25,4
	0,2	9,91	49,6	47,6	23,8
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}..$	0,1	4,41	44,1	8,38	83,8
	0,2	15,6	78	15,84	79,2

Remarque II. — Le bisulfate de potassium donne, dans l'acide 20 pour 100, une variation nulle de conductibilité tant que la concentration ne dépasse pas $\frac{5}{10}$ de molécule par litre. Ce phénomène, que nous retrouverons plus loin pour d'autres acides et bases, est aussi présenté par le bisulfate de sodium; seul le pourcentage d'isoconductibilité change : 15 pour 100 au lieu de 20 pour 100.

De même, l'examen des valeurs des variations de conductibilité données par le sulfate d'ammonium permet de conclure que le bisulfate d'ammonium donnerait une courbe d'isoconductibilité vers 23 pour 100.

Remarque III. — Le point d'inversion de l'acide acétique en solution étendue a lieu pour un pourcentage beaucoup plus faible que ceux étudiés. Il se trouve au voisinage de l'acide 0,05 pour 100. Dans cet acide, en

(1) Les valeurs de λ' et μ' sont tirées ou interpolées des Tables de Landolt.

effet, on a les résultats suivants :

$$\begin{array}{cccc} P = 6,435 & m = 1,083 & l = -0,0029 & \mu = -0,00267 \\ & 2,608 & 0,437 & + 0,0206 \end{array}$$

D'où il suit que la courbe d'inversion pour l'acide acétique est du type III.

Remarque IV. — Dans les solvants compris entre 20 et 90 pour 100, la variation moléculaire de conductibilité μ du sulfate d'ammonium reste constante, même pour des concentrations de l'ordre de 1^{mol} par litre. Ce sulfate étant très soluble, j'ai recherché si μ restait aussi constant à des concentrations plus fortes; l'expérience prouve qu'il varie du reste assez peu. Exemple (solution de SO^4Am^2 dans l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$) :

$$\begin{array}{ll} c < 1^{\text{mol}} \text{ par litre} & {}^2\mu = -0,2323 \\ c = 1^{\text{mol}},468 & \mu = -0,209 \end{array}$$

Solubilité du sulfate d'ammonium dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau. — Comme j'avais, pour les mesures précédentes, à opérer sur des concentrations assez fortes en sulfate d'ammonium, j'ai été conduit à déterminer la solubilité de ce sel. J'ai opéré de deux façons différentes : la première a consisté à mélanger un poids connu de la solution saturée à un poids connu de solvant, et à étudier la conductibilité de la nouvelle solution obtenue, dont la concentration est de l'ordre de celles étudiées. De la conductibilité observée, on déduit le poids de sulfate qui s'y trouve dissous, et qui est celui contenu dans le poids connu de la solution saturée employée; d'où, par conséquent, la concentration en sulfate de la solution saturée. Cette méthode a été employée pour les pourcentages du solvant inférieurs à 80 pour 100; pour tous les pourcentages, on a appliqué une deuxième méthode consistant à faire dissoudre des quantités connues et croissantes de sel jusqu'à saturation. Les deux méthodes ont

donné des résultats concordants; mais la précision ne peut pas être grande, le $\frac{4}{50}$ au maximum, à cause de la sursaturation facile des solutions, et peut-être des phénomènes chimiques qui peuvent devenir d'autant plus lents que la concentration en sel est plus forte. J'ajouterai de plus que, dans les acides très concentrés (au delà de 80 pour 100), la solution devient de plus en plus visqueuse à mesure qu'on l'additionne de sel et se prend en masse dès qu'on dépasse la saturation. Pour ces acides concentrés, la dissolution se fait avec un grand dégagement de chaleur, ce qui indique une réaction chimique probable, car on sait que les dissolutions se font en général avec absorption de chaleur. Le Tableau suivant donne les solubilités observées, à la température de 18°, à laquelle est toujours ramenée la dissolution :

	Poids de sel dissous dans	
	100g,	1 ^l de solvant.
Eau (1),.....	75	750
Acide 5 pour 100.....	74	764
» 10 »	73,2	780
» 20 »	71,8	819
» 45 »	61	837
» 60 »	17	255
» 73 »	17	280
» 84,5 »	30	534
» 97 »	56	1030

On voit que le minimum de solubilité se trouve au voisinage de 60 pour 100; ce pourcentage correspond aussi à celui du minimum de solubilité pour les sulfates de potassium et de sodium; mais la différence entre ces sulfates et celui d'ammonium consiste en ce que pour ceux-ci :

1° La solubilité n'augmente que très faiblement à partir de 60 pour 100;

2° La baisse de solubilité commence à partir de 30

(1) ALLUARD, *Comptes rendus*, t. LIX, 1864.

pour 100 (à 45 pour 100, la solubilité est déjà plusieurs fois plus faible qu'à 30 pour 100).

Influence de la température.

La variation relative de conductibilité dépend non seulement de la concentration, mais encore de la température. Pour mesurer ce second effet, le solvant et la solution, contenus comme nous l'avons vu dans des cellules placées l'une près de l'autre dans un thermostat, sont portés à différentes températures par l'eau du thermostat que l'on chauffe en l'agitant fortement pour que les cellules prennent toujours la même température. Au moment de la mesure, on cesse de chauffer; la masse d'eau étant d'une dizaine de litres, la température se maintient parfaitement fixe pendant quelques minutes, temps très suffisant pour déterminer sur le fil du pont la position d'équilibre; celle-ci du reste ne varie pas, ce qui prouve et que les liquides ont bien la même température et que celle-ci est celle du bain.

La plupart des mesures ont été faites entre 18° et 30°. L'effet observé est toujours très faible, et, au degré de précision des expériences, on peut représenter la variation relative de conductibilité à diverses températures par la formule linéaire

$$I_t = I_{18} [1 + k (t - 18)],$$

k étant une constante positive ou négative; sa valeur est en général indépendante de la concentration, sauf dans les solvants donnant des courbes des types III et IV. J'ajouterai en outre que le phénomène est réversible, c'est-à-dire que la variation de conductibilité reprend les mêmes valeurs en repassant par les mêmes températures.

Le Tableau suivant donne quelques valeurs de k observées :

Solvant.	Corps dissous.	m .	l_{18} .	Type.	k .
Acide 0,25 pour 100.	SO^4KH	0,238	+4,1	II_β	$k_{18-29} = -0,0019$
	SO^4Am^2	0,039	+0,347	IV_β	$k_{29-46} = -0,00178$ $k = +0,00435$
Acide 0,5 pour 100.	SO^4K^2	0,0916	+0,301	IV_β	$k = +0,00255$
	SO^4Na^2	0,125	+0,270	IV_β	$k = +0,0068$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,718	-0,125	II_α	$k = -0,0046$
Acide 1 pour 100.	SO^4KH	0,346	+1,515	II_β	$k = -0,0026$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$	0,074	-0,321	III	$k = +0,0024$
Acide 2 pour 100.	SO^4K^2	0,208	+0,0255	III	$k = -0,098$ ⁽¹⁾
	SO^4Na^2	0,387	+0,0025	III	$k = -0,306$ ⁽¹⁾
	SO^4Na^2	0,774	+0,200	III	$k = +0,021$
Acide 3 pour 100.	SO^4Na^2	0,139	-0,082	III	$k = +0,0225$
	SO^4Na^2	1,038	+0,045	III	$k = +0,0836$
	SO^4K^2	0,59	+0,122	III	$k = -0,0113$
	SO^4Am^2	0,482	+0,117	III	$k = -0,0158$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,428	-0,076	II_α	$k = -0,0048$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$	0,26	-0,442	II_α	$k = +0,0027$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$	sol. conc.	négatif	II_α	k négatif
Acide 5 pour 100.	SO^4KH	0,415	+0,284	II_β	$k = -0,0043$
Acide 10 pour 100.	SO^4K^2	0,1005	-0,0235	II_α	$k = +0,017$
	SO^4Na^2	0,1278	-0,0485	II_α	$k = +0,0122$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	1,13	-0,184	II_α	$k = -0,0048$
Acide 15 pour 100.	SO^4KH	0,996	+0,059	II_β	$k = -0,0118$
Acide 20 pour 100.	SO^4Na^2			I_α	$k = 0$
	SO^4K^2	0,109	-0,020	I_α	$k = +0,001$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$	0,377	-0,131	I_α	$k = +0,015$
Acide 30 pour 100.	SO^4Am^2			I_α	$k = 0$
	SO^4K^2			I_α	$k = 0$
	SO^4KH			I_α	$k = 0$
	SO^4Na^2	0,302	-0,0844	I_α	$k = -0,0027$
Acide 45 pour 100.	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$	0,1	-0,0176	I_α	$k = -0,00047$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,595	-0,0852	II_α	$k = -0,0047$

(¹) Dans ces deux cas, l'effet de la température a été de rendre la solution, de plus conductrice qu'elle était, moins conductrice que le solvant.

Solvant.	Corps dissous.	m .	l_{18} .	Type.	k .
Acide 60 pour 100.	SO^4KH	0,099	-0,0152	I_α	$k = -0,0156$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,624	-0,0917	II_α	$k = -0,0043$
Acide 73 pour 100.	SO^4Am^2	0,208	-0,0262	I_α	$k = -0,013$
	SO^4K^2	0,111	-0,0253	I_α	$k = -0,0157$
	SO^4Na^2	0,055	-0,0148	I_α	$k = -0,026$
Acide 84,5 pour 100.	SO^4Am^2	0,734	-0,168	I_α	$k = -0,0103$
	SO^4K^2	0,123	-0,0423	I_α	$k = -0,007$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,2067	-0,0364	II_α	$k = -0,0034$
Acide 97,5 pour 100.	SO^4Am^2	0,267	+0,137	III	$k = 0$
	SO^4Am^2	1,92	+0,171	III	$k = +0,028$
	$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	0,68	+0,0897	III	$k = -0,0037$

On voit, par ce Tableau, que la température a des effets distincts suivant le solvant et la concentration de la solution. Dans le cas des sulfates neutres, tant que le solvant a un pourcentage inférieur à celui qui donne des courbes du type III, la variation relative de conductibilité augmente avec la température. La conductibilité de la solution varie plus rapidement que celle du solvant, ce qui concorde bien avec ce fait qu'à la limite les solutions aqueuses ont un coefficient de température positif. Quand on arrive aux solutions qui, suivant leur concentration, sont d'abord moins puis plus conductrices que le solvant, au voisinage de la concentration d'égale conductibilité, l'effet de la température est de changer le signe de la variation de conductibilité; d'abord plus conductrices, les solutions le deviennent moins, et cela d'autant plus que la température s'élève davantage. Mais aux concentrations très faibles ou très fortes l'effet est le même : une augmentation de la variation de conductibilité. Cette augmentation se constate pour les solvants de concentration allant jusqu'à 20 pour 100; ensuite elle devient nulle et se transforme en diminution. Enfin, à partir de 97,5 pour 100, la température augmente à nouveau la différence des conducti-

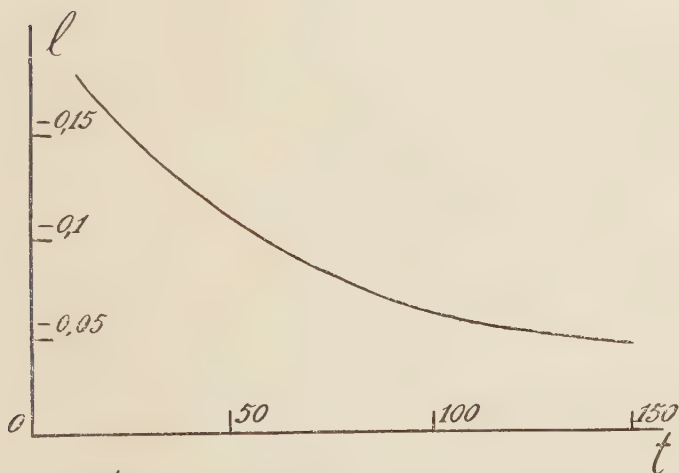
bilités des solutions de sulfates et des solvants correspondants.

Pour les bisulfates et l'acide acétique, l'accroissement de la température provoque une diminution de la variation de conductibilité dans le cas de tous les solvants étudiés; ce n'est qu'à un pourcentage inférieur à 0,25 pour 100 que l'on obtient l'augmentation.

Quant à l'acétate de potassium, jusqu'à 20 pour 100, il présente une augmentation de la différence des conductibilités avec la température; la diminution vient ensuite.

J'ajouterai enfin que l'acide sulfurique pur doit probablement donner des solutions d'autant plus conductrices que la température est plus élevée.

Effet des hautes températures. — J'ai pu, en opérant



SO⁴Am². *Effet de Température.*

dans un bain d'huile, étudier quelques solutions de sulfate d'ammonium dans l'hydrate SO⁴H² + H²O jusqu'à la température de 140°. On constate alors que la variation devient de moins en moins rapide à mesure que la

température s'élève; elle tend même à devenir nulle. Il semble donc qu'il y ait une valeur limite pour le rapport des conductibilités des solutions et du solvant correspondant. Le Tableau et la courbe précédente se rapportent à une solution de sulfate d'ammonium à $0^{\text{mol}},734$ par litre :

$t.$	$L.$
16..... ⁰	— 0,168
43.....	— 0,121
102.....	— 0,061
144.....	— 0,046

CHAPITRE III.

GÉNÉRALISATION.

Les phénomènes observés sur les mélanges d'acide sulfurique et d'eau peuvent être généralisés : 1° par rapport aux substances dissoutes ; 2° par rapport au solvant. Pour la première de ces généralisations, nous avons utilisé comme solvant un composé défini, l'hydrate $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Pour le préparer, on étend de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que l'aréomètre donne une densité d'environ 1,78 à la température ordinaire. Puis on met à cristalliser dans un récipient contenant de la glace (avec un peu de glace et de sel dans le fond pour accélérer la formation des cristaux). Quand la moitié de l'acide est cristallisée, on décante, on égoutte, puis on fait fondre la partie restante qu'on remet à cristalliser. Il se forme en général une deuxième cristallisation très belle, en prismes rhomboïdaux, qu'on poursuit jusqu'à ce que les deux tiers environ de l'acide recristallisent. On décante, égoutte, puis, faisant fondre la partie restante, on obtient ainsi un solvant de propriétés parfaitement constantes. Le dosage au sulfate de baryum donne des résultats concordant parfaitement avec la formule $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$

(84,48 pour 100); la densité est, à 18°, égale à 1,7763; le point de fusion, déterminé par cryoscopie, est, à $\frac{2}{100}$ de degré près, égal à 8°,42 (¹). De plus, l'acide, présentant un minimum de conductibilité parmi les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, n'est pas sujet à des variations mesurables de conductibilité par suite de l'humidité de l'air extérieur; sa conductibilité, à 18°, a été trouvée égale à 980.10^{-4} .

J'ai constaté que, dans cet hydrate, on obtenait une diminution de conductibilité par addition :

1° De tous les sulfates, soit anhydres, soit privés ou non de leur eau de cristallisation. Les essais, soit qualitatifs quand la solubilité était trop faible, soit quantitatifs, ont porté sur les sulfates alcalins et alcalino-terreux, les sulfates d'argent, d'aluminium, mercurieux, mercurique, ferrique, sur les sulfates hydratés de magnésium, zinc, cuivre, nickel, ferreux, ou sur les mêmes sulfates déshydratés, sur les aluns;

2° Des bisulfates alcalins;

3° Des acides minéraux : chlorhydrique, azotique, phosphorique, borique;

4° Des acides organiques, à fonction simple ou complexe : acides mono et trichloracétique, propionique, benzoïque, succinique, oxalique, tartrique, pyruvique; anhydride phtalique;

5° De différents sels, tels que : permanganate, azotate, bichromate de potassium, acétate et chlorure de sodium, phosphate diammonique.

Le Tableau suivant donne les valeurs de quelques variations moléculaires de conductibilité observées :

(¹) Le point de fusion de l'hydrate varie suivant les expérimentateurs : il a été trouvé égal à 8° (JACQUELAIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXX, 1850), 8°,50 (MARNAG, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIX, 1853), 7°,50 (PIERRE et PEUCHOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. II, 1874), 8°,53 (LESPIEAU, *Bull. de la Société chimique*, t. XI, 1894). Il est très probablement compris entre 8°,40 et 8°,50.

Sulfates.

		Type.
SO ³ Ag ²	$\mu = -0,239$	I _{α}
Alun de potassium.....	$\mu = -1,43$	Id.
Alun d'ammonium	$\mu = -1,30$	Id.
SO ³ Na H	$\mu = -0,179$	Id.

Acides.

Acide phosphorique	$\mu = -0,116$	Id.
» azotique.....	$\mu = -0,0263$	Id.
» borique.....	$\mu = -0,293$	Id.
» monochloracétique ..	$\mu = -0,200$	Id.
» benzoïque	$\mu = -0,337$	Id.
» succinique	$\mu = -0,347$	Id.
» oxalique.....	$\mu = -0,253$	Id.
» tartrique	$\mu = -0,478$	Id.
» pyruvique	$\mu = -0,227$	Id.
Anhydride phtalique.....	$\mu = -0,470$	Id.
Acide propionique.....	$-\mu = 0,2185 - 0,0147 m$	II _{α}

Sels.

Azotate de potassium.....	$\mu = -0,200$	I _{α}
Bichromate de potassium ..	$\mu = -1,08$	Id.
Chlorure de sodium	$\mu = -0,186$	Id.
Acétate de sodium.....	$\mu = -0,530$	Id.
Phosphate diammonique...	$\mu = -0,270$	Id.

L'acide formique, étant décomposé dans l'hydrate $\text{SO}^3\text{H}^2 + \text{H}_2\text{O}$, a été étudié dans l'acide 1 pour 100 et a donné une diminution moléculaire

$$-\mu = 0,0581 - 0,0017 m \quad (\text{Type II}_{\alpha}).$$

Comme on le voit par les valeurs de la conductibilité moléculaire, il n'existe pas de relation entre la diminution de conductibilité et le poids moléculaire. La loi des conductibilités moléculaires ne s'applique pas aux mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

Un cas particulier intéressant est fourni par l'acide sélénique, dont on connaît l'analogie de propriétés avec

l'acide sulfurique. L'acide sélénique utilisé titrait 82 pour 100; mélangé à l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, il donnait une diminution de conductibilité faible, $\frac{7}{1000}$ pour une solution à 6 pour 100, alors que l'acide sulfurique de même concentration aurait donné une augmentation du même ordre de grandeur; mais, dans l'acide sulfurique à 20 pour 100, les deux donnent une augmentation de conductibilité, tandis que les autres acides de même titre (acide azotique 82 pour 100, par exemple) auraient fourni une diminution, et par eux-mêmes, et par l'eau qu'ils auraient contenue. Il y a donc là une analogie physique intéressante entre ces deux acides.

DEUXIÈME GÉNÉRALISATION.

J'ai déjà indiqué ailleurs ⁽¹⁾ que « les mélanges d'acide (ou de base) et d'eau donnant des solutions bonnes conductrices de l'électricité pouvaient, par addition d'un sel ou d'un autre électrolyte convenable, fournir une diminution de conductibilité ». Je l'ai vérifié pour les mélanges d'eau et des acides : azotique, chlorhydrique, phosphorique, ou des bases : potasse et soude.

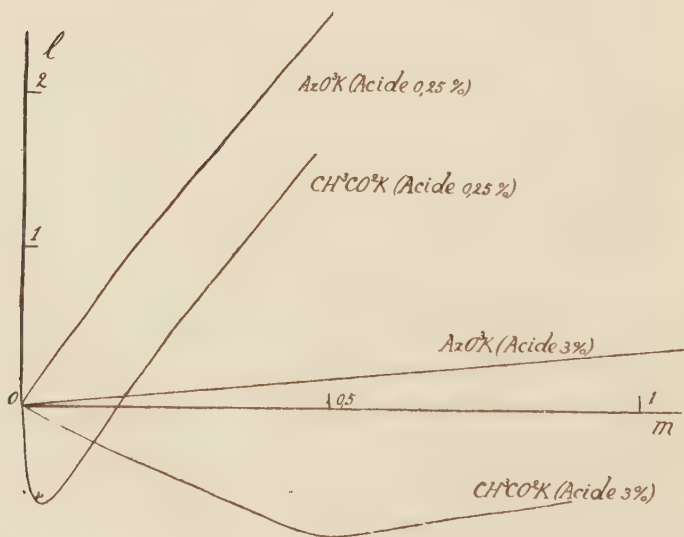
Acide azotique. — On y rencontre les mêmes types de courbes que pour l'acide sulfurique. Les corps étudiés ont été : l'azotate et l'acétate de potassium ainsi que l'acide acétique. Dans l'acide à 50 pour 100, on a obtenu une diminution de conductibilité avec les corps précédents et, par généralisation, avec les azotates d'ammonium, sodium, baryum, plomb, argent; les acides phosphorique, benzoïque, tartrique; des sels, tels que le chlorure de sodium, le sulfate d'ammonium et le phosphate diammonique. De plus, on obtient des courbes d'isoconductibilité avec les azotates : à 8 pour 100, avec celui de sodium; à 12 pour 100, avec celui de potassium; enfin, à 13 pour 100, avec celui d'ammonium.

(1) *Société française de Physique*, mai 1906.

Le Tableau suivant donne les valeurs des variations de conductibilité obtenues à 18°, pour divers pourcentages du solvant :

Acide 0,25 pour 100. $\lambda = 132.10^{-4}$.

	P.	m.	L.	μ .	Type.
AzO ³ K....	7,336	0,759	+3,67	+4,83	II _{β}
	3,338	0,339	+1,788	+5,27	
	1,68	0,1695	+0,949	+5,60	
	0,99	0,101	+0,6	+5,94	
CH ³ CO ² K.	4,57	0,477	+1,632	+3,42	III
	2,3	0,238	+0,453	+1,90	
	1,26	0,129	—0,17	—1,32	
	0,64	0,064	—0,532	—8,24	
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,160 \\ -0,010m \end{array} \right.$	II _{α}



Acide 3 pour 100. $\lambda = 1550.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
Az O ³ K....	10,08	1,077	+0,414	+0,384	II β
	5,1	0,538	+0,224	+0,416	
	3,35	0,344	+0,147	+0,427	
	1,69	0,172	+0,076	+0,441	
CH ³ CO ² K.	7,94	0,8535	-0,6	-0,703	II α
	4	0,426	-0,727	-1,7	
	2,85	0,299	-0,526	-1,75	
	1,44	0,1496	-0,2725	-1,82	
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,167 \\ -0,011 m \end{array} \right\}$	II α

Acide 20 pour 100. $\lambda = 7030.10^{-4}$.

Az O ³ K....	»	»	»	-0,470	I α
CH ³ CO ² K.	»	»	»	-0,319	I α
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,158 \\ -0,0081 m \end{array} \right\}$	II α

Acide 50 pour 100. $\lambda = 6320.10^{-4}$.

Az O ³ K....	»	»	»	-0,105	I α
CH ³ CO ² K.	»	»	»	-0,200	I α
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,138 \\ -0,0077 m \end{array} \right\}$	II α
Az O ³ Am ..	»	»	»	-0,710	I α
Az O ³ Na...	»	»	»	-0,130	I α
SO ⁴ Am ² ...	»	»	»	-0,154	I α
PO ⁴ H ³	»	»	»	-0,121	I α

Acide 78 pour 100. $\lambda = 2340.10^{-4}$.

Az O ³ K....	»	»	»	-0,062	I α
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,116 \\ -0,0066 m \end{array} \right\}$	II α

Acide chlorhydrique. — Mêmes types que dans les acides azotique et sulfurique. L'étude a porté sur le chlo-

rure et l'acétate de potassium, sur l'acide acétique. Comme généralisation, qualitative ou quantitative, on a utilisé les chlorures de sodium et d'ammonium, le sulfate d'ammonium, l'azotate de potassium, le phosphate diammonique, les acides phosphorique, benzoïque, tartrique. Les chlorures donnent des courbes d'isoconductibilité : à 5,5 pour 100 pour celui de sodium, à 11 pour 100 pour ceux de potassium et d'ammonium. Le Tableau suivant donne, à 18°, les variations de conductibilité observées pour divers pourcentages du solvant :

Acide 0,25 pour 100. $\lambda = 245.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
KCl.....	7,787	1,1	+3,939	+3,58	II β
	1,98	0,275	+1,084	+3,94	
	0,5	0,069	+0,279	+4,04	
	0,36	0,05	+0,21	+4,2	
CH ³ CO ² K.	5,617	0,588	+0,636	+1,08	III
	2,837	0,294	-0,0746	-0,254	
	1,334	0,137	-0,513	-3,735	
	0,67	0,0687	-0,641	-9,33	
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,162 \\ -0,0065m \end{array} \right\}$	II α

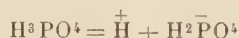
Acide 11 pour 100. $\lambda = 7250.10^{-4}$.

KCl.....	»	»	»	0	Isocon- ductibilité
CH ³ CO ² K.	»	»	»	-0,270	I α
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,168 \\ -0,018m \end{array} \right\}$	II α

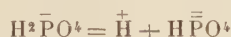
Acide 20 pour 100. $\lambda = 7620.10^{-4}$.

KCl.....	»	»	»	-0,037	I α
CH ³ CO ² K.	»	»	»	-0,188	I α
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,167 \\ -0,018m \end{array} \right\}$	II α
AzH ⁴ Cl...	»	»	»	-0,0327	I α
NaCl.....	»	»	»	-0,106	I α

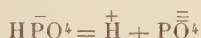
Acide phosphorique. — On sait que les trois fonctions acides de l'acide phosphorique ne se comportent pas de la même façon. Par addition de soude, par exemple, les quantités de chaleur observées pour le passage de l'acide au phosphate mono, du phosphate mono au di, du di au trisodique, vont en décroissant. La première fonction est acide fort, la deuxième acide faible, du type acide carbonique, et la troisième encore plus faible. La dissociation électrolytique de l'acide phosphorique ne doit donc pas avoir lieu de la même manière pour ses trois hydrogènes. La première dissociation



est facile et se produit en quantités appréciables. La deuxième



est très réduite, et la troisième



est extrêmement faible. Aussi trouvons-nous, dans l'étude des variations de conductibilité, des différences avec les acides forts. La diminution de conductibilité, avec les sels tels que le sulfate d'ammonium, le chlorure de sodium, l'azotate de potassium, ne s'observe plus que pour des pourcentages supérieurs à 20 pour 100; de plus, nous n'obtenons aucune courbe d'isoconductibilité, aussi bien avec les phosphates alcalins mono qu'avec les di. Les courbes obtenues à leur place sont du type III.

Nous avons étudié, dans l'acide phosphorique, le phosphate diammonique, l'acétate de potassium et l'acide acétique. Comme généralisation, nous nous sommes servi des phosphates mono et dipotassiques et sodiques, du phosphate tricalcique, des sulfates, azotates, chlorures alcalins, des acides benzoïque et tartrique. Le Tableau

suivant donne les résultats des mesures à divers pourcentages du solvant :

Acide 1 pour 100. $\lambda = 86.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
PO^3HAm^2 .	6,256	0,49	+3,48	+7,094	III
	2,485	0,192	+1,199	+6,235	
	1,25	0,096	+0,29	+3,014	
	0,64	0,048	—0,053	—1,097	
	0,33	0,024	—0,1427	—5,94	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$.	5,324	0,559	+2,88	+5,15	III
	3,819	0,399	+1,92	+4,81	
	0,96	0,099	—0,202	—2,03	
	0,49	0,0498	—0,312	—6,26	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$.	»	»	»	$-\mu = 0,191$ $-0,030m$	H_α

Acide 5 pour 100. $\lambda = 300.10^{-4}$.

PO^3HAm^2 .	5,076	0,406	+0,337	+0,829	III
	2,54	0,203	—0,0285	—0,140	
	1,671	0,131	—0,126	—0,958	
	0,836	0,065	—0,15	—2,3	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$.	5,256	0,562	—0,0034	—0,006	III
	2,64	0,281	—0,272	—0,969	
	1,33	0,1405	—0,278	—1,98	
	0,49	0,051	—0,148	—2,86	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$.	»	»	»	$-\mu = 0,196$ $-0,015m$	H_α

Acide 20 pour 100. $\lambda = 1134.10^{-4}$.

PO^3HAm^2 .	3,568	0,306	—0,192	—0,628	H_α
	1,81	0,154	—0,136	—0,882	
	0,91	0,077	—0,082	—1,061	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$.	2,28	0,262	—0,235	—0,896	H_α
	1,16	0,131	—0,129	—0,984	
	0,98	0,111	—0,111	—1	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$.	»	»	»	$-\mu = 0,211$ $-0,013m$	H_α
$\text{SO}^2\text{Am}^2 \dots$	5,074	0,4366	+0,223	+0,5107	H_α
	1,763	0,15	+0,08	+0,534	

Acide 50 pour 100. $\lambda = 2070.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	
PO ⁴ HAm ² .	»	»	»	—0,357	I _{α}
CH ³ CO ² K.	»	»	»	—0,440	I _{α}
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,188 \\ -0,011m \end{array} \right\}$	II _{α}
SO ⁴ Am ² ...	»	»	»	—0,0598	

Acide 85 pour 100. $\lambda = 780.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	
PO ⁴ HAm ² .	»	»	»	—0,461	I _{α}
CH ³ CO ² K.	»	»	»	—0,540	I _{α}
CH ³ CO ² H.	»	»	»	$\left\{ \begin{array}{l} -\mu = 0,185 \\ -0,020m \end{array} \right\}$	II _{α}
SO ⁴ Am ² ...	»	»	»	—0,495	

Soude. — Les mélanges de soude et d'eau donnent les mêmes types de variation de conductibilité que les mélanges d'acide et d'eau; c'est ce que montre l'étude du chlorure de sodium et du sulfate d'ammonium; l'aniline, comparable, vis-à-vis de la soude, à l'acide acétique vis-à-vis des acides, a donné pour tous les mélanges une diminution de conductibilité; mais sa solubilité était trop faible pour qu'on puisse faire des mesures quantitatives. Dans la soude 25 pour 100, on a, par généralisation, observé des diminutions de conductibilité avec les chlorures, azotates, acétates alcalins et avec le phosphate diammonique. Voici, du reste, les résultats obtenus :

Soude 4 pour 100. $\lambda = 1560.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
Na Cl	5,661	1,043	+0,348	+0,333	II _{β}
	3,158	0,575	+0,202	+0,351	
	1,58	0,287	+0,102	+0,355	
	0,58	0,1	+0,0356	+0,356	
SO ⁴ Am ² ...	9,75	0,8	0	0	III
	9,08	0,745	—0,402	—0,539	
	4,592	0,37	—0,6816	—1,844	
	2,3	0,185	—0,360	—1,95	

Soude 14 pour 100. $\lambda = 3400.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
Na Cl	»	»	»	0	} Isoconductibilité.
SO ⁴ Am ²	»	»	»	—0,745	

Soude 25 pour 100. $\lambda = 2720.10^{-4}$.

	P.	m.	l.	μ .	Type.
Na Cl	»	»	»	—0,0941	I _{α}
SO ⁴ Am ²	»	»	»	—0,405	I _{α}

Les mélanges de potasse et d'eau donnent lieu aussi aux mêmes phénomènes. On observe de même des courbes d'isoconductibilité (AzO³ K dans la potasse 20 pour 100); mais les abaissements de conductibilité obtenus sont en général beaucoup plus faibles que dans la soude et, comme conséquence, les pourcentages d'inversion plus élevés.

CONCLUSION GÉNÉRALE. — Les résultats expérimentaux indiqués dans ce Chapitre nous permettent d'en déduire la conclusion suivante : « Dans les solutions d'acides ou de bases bonnes conductrices de l'électricité, il existe toujours deux pourcentages entre lesquels l'addition d'un électrolyte donnera une diminution de conductibilité. » En général, on peut même dire que « par addition à une solution d'un électrolyte (ou de plusieurs électrolytes) bonne conductrice de l'électricité, d'un acide, base ou sel convenablement choisi, on pourra obtenir une diminution de conductibilité à partir d'une certaine concentration ».

C'est ainsi que le mélange utilisé par M. Hollard (1) : ammoniacque, sulfate d'ammoniaque, sulfate de magnésie, est, dans certaines conditions, moins bon conducteur que le mélange ammoniacque, sulfate d'ammoniaque.

(1) HOLLARD, Thèse de doctorat.

De même, j'ai constaté que les solutions de sulfate de potassium et d'acide acétique dans la solution, bonne conductrice, d'azotate d'ammonium à 50 pour 100, avaient une conductibilité plus faible que ce solvant.

ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES. — Les phénomènes auxquels donnent lieu les acides et les bases faibles sont tout à fait différents. Je n'ai jamais observé pour ces acides ou bases et leurs mélanges avec l'eau de diminution de conductibilité par addition d'un bon électrolyte. Les corps étudiés ont été les acides acétique, formique, benzoïque, ainsi que l'ammoniaque. Dans les acides, ou leurs mélanges avec l'eau, on a dissous les sulfates, chlorures, azotates alcalins, l'acétate, le formiate, le benzoate de potassium ou de sodium, le phosphate diammonique, l'acide phosphorique. La plupart de ces corps ont été de même dissous dans les solutions ammoniacales. Les études, purement qualitatives, ont toujours montré que les solutions étaient beaucoup plus conductrices que le solvant. Ainsi, dans l'acide acétique à $\frac{1}{100}$ de molécule par litre, une solution d'acétate de potassium à 1,57 pour 100 est 95 fois plus conductrice que le solvant; dans l'acide formique à $\frac{1}{100}$ de molécule par litre, une solution de formiate de potassium à 1,48 pour 100 est 36 fois plus conductrice que le solvant; dans l'acide benzoïque à $\frac{1}{100}$ de molécule par litre, une solution de benzoate de potassium à 2,46 pour 100 est 46,5 fois plus conductrice que le solvant. Dans les solvants plus concentrés, les variations observées sont aussi du même ordre de grandeur.

Il ne serait possible d'observer une diminution de conductibilité que dans des cas très particuliers, par exemple par addition, à un mélange convenable d'acide faible et d'eau, d'un autre acide de même nature. *Les phénomènes que nous avons étudiés se rapportent donc seulement aux bons électrolytes.*

CHAPITRE IV.

Avant d'aborder la théorie du phénomène, il y a lieu de voir si les solutions étudiées, du moins celles où il se produit une réaction chimique, présentent un état d'équilibre stable, ou s'il n'existe pas une vitesse de transformation, comme dans l'action des acides sur les alcools. Il peut être intéressant aussi de rechercher s'il y a, comme dans l'eau, une relation entre la conductibilité et l'abaissement cryoscopique, ou encore, comme cela s'observe dans les mélanges de glycérine et d'eau, par exemple, une relation entre les variations de conductibilité et les variations correspondantes de la viscosité des solutions.

L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE DES SOLUTIONS ÉTUDIÉES EST STABLE.

— Quatre solutions, deux dans un solvant concentré, deux dans un solvant de concentration faible, ont été chacune partagées en deux portions dont l'étude a été faite à plusieurs mois d'intervalle. Les solutions, ainsi que le solvant correspondant, ont été conservées dans des flacons bouchés à l'émeri et paraffinés. On n'a constaté aucune variation de conductibilité, tant pour le solvant que pour les solutions. Les mesures ont donné, en effet, les résultats suivants :

Solution d'acide acétique dans l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$,

Conductibilité primitive à 18°.....	794.10 ⁻⁴
» 5 mois après à 18°....	797.10 ⁻⁴
Différence....	+3.10 ⁻⁴

Solution de sulfate d'ammonium dans le même hydrate.

Conductibilité primitive à 18°.....	893.10 ⁻⁴
» 5 mois après à 18°....	892.10 ⁻⁴
Différence....	-1.10 ⁻⁴

Solution de sulfate d'ammonium dans l'acide 1 pour 100.

Conductibilité primitive à 18°.....	728.10 ⁻⁴
» 2 mois après à 18°....	726.10 ⁻⁴
Différence....	-2.10 ⁻⁴

Solution de bisulfate de potassium dans l'acide 1 pour 100.

Conductibilité primitive à 18°.....	1138.10 ⁻⁴
» 2 mois après à 18°....	1139.10 ⁻⁴
Différence...	+ 1.10 ⁻⁴

Comme on le voit, les différences ne sont pas toutes de même signe et chacune est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Nous pouvons donc en conclure que l'état d'équilibre des solutions ne dépend pas du temps. Cette vérification était nécessaire, car, dans le cas des solutions très étendues (de l'ordre de $\frac{1}{500}$ de molécule par litre), l'équilibre est fonction du temps et de la quantité de sel mise dans l'acide correspondant ⁽¹⁾.

On peut se demander aussi si deux solutions contenant par litre mêmes quantités de SO⁴, de K, de H, introduites, soit sous forme de bisulfate de potassium dans un acide sulfurique de concentration donnée, soit sous forme de sulfate neutre de potassium dans un acide plus concentré, ont la même conductibilité. L'expérience prouve qu'il en est ainsi.

Exemple I.

Acide 0,25 p. 100 (0^{mol},0255 par litre) + 2 × 0^{mol},0255 de bisulfate.

Conductibilité : 127.10⁻⁴ (1 + 19,7 × 0,051) = 254,6.10⁻⁴.

Solution équivalente :

Acide 0,5 p. 100 (0^{mol},0255 × 2 par lit.) + 0^{mol},0255 de sulfate neutre.

Conductibilité : 237.10⁻⁴ (1 + 1,9 × 0,0255) = 248,5.10⁻⁴.

⁽¹⁾ FOUSSEREAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XII, 1887.

Exemple II.

Acide 20 pour 100 ($2^{\text{mol}},327$) + 1 molécule de bisulfate.

Conductibilité : $6530 \cdot 10^{-4} \times 0,9837 = 6423 \cdot 10^{-4}$.

Acide à ($2^{\text{mol}},327 + 0^{\text{mol}},5$ par litre) + $0^{\text{mol}},5$ de sulfate neutre

Conductibilité : $7040 \cdot 10^{-4} \times 0,912 = 6403 \cdot 10^{-4}$.

Comme on le voit par ces deux exemples, les conductibilités des solutions obtenues étant sensiblement les mêmes, les solutions doivent contenir les mêmes corps et en même quantité. Comme conséquence, on déduit que, si le bisulfate se transforme partiellement en sulfate neutre, le sulfate neutre se transforme aussi partiellement en bisulfate. Si le bisulfate ne se transformait pas dans les solvants concentrés, le sulfate neutre, dans ces solvants, serait intégralement transformé en bisulfate.

CONDUCTIBILITÉ ET ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE. — Pour rechercher s'il pouvait exister une relation entre les variations de conductibilité et les abaissements cryoscopiques correspondants, j'ai utilisé l'hydrate cristallisé $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ qui a déjà servi de solvant cryoscopique dans les recherches de M. Lespieau ⁽¹⁾. J'ai étudié les solutions dans cet hydrate de sulfate d'ammonium et d'acide acétique, et, pour ce dernier corps, j'ai obtenu les mêmes résultats que M. Lespieau. Le Tableau suivant permet de comparer les abaissements cryoscopiques Δt et les variations de conductibilité observées parallèlement :

Acide acétique.

P.	m.	Δt .	$\frac{\Delta t}{m}$.	μ .
1,014	0,298	— 0,83	— 2,78	— 0,174
1,548	0,454	— 1,28	— 2,81	— 0,171
2,713	0,791	— 2,30	— 2,91	— 0,165
3,997	1,16	— 3,49	— 3,01	— 0,163

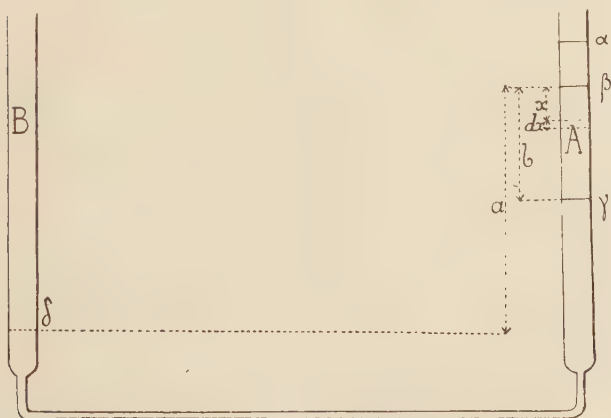
(¹) LESPIEAU, *Bull. Soc. chim.*, t. XI, 1894.

Sulfate d'ammonium.

P.	m.	$\Delta t.$	$\frac{\Delta t}{m}$	$\mu.$
0,94	0,126	— 0,69	— 5,46	— 0,232
2,734	0,368	— 2,30	— 6,25	— 0,235
5,553	0,747	— 5,55	— 7,43	— 0,230

On voit que, tandis que la variation moléculaire de conductibilité μ diminue ou reste constante, l'abaissement moléculaire augmente avec le pourcentage du corps dissous. Il ne semble donc pas y avoir de relation entre les deux phénomènes; on n'a, du reste, pas trouvé de relation entre les variations de conductibilité et l'élévation de température ébullioscopique dans le cas des solutions alcooliques, de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque liquides fonctionnant comme solvants.

CONDUCTIBILITÉ ET VISCOSITÉ. — L'appareil utilisé se compose simplement de deux tubes de verre larges, A et B, réunis à leur partie inférieure par une longue tige



capillaire, de façon à obtenir un écoulement très lent. Sur l'un des tubes, A, sont gravés trois repères α , β , γ . Le

tube B étant bouché, on remplit A jusqu'au repère supérieur α ; puis on débouche B et l'on note au chronomètre le temps que met le liquide à franchir l'intervalle $\beta\gamma$; on détermine en même temps la densité du liquide à étudier, et l'on obtient ainsi des quantités proportionnelles à la viscosité. Soit, en effet, a la distance constante séparant le repère β du niveau δ où arrive le liquide dans la branche B quand son niveau est en β dans la branche A. Soit x , à l'instant t , la distance du niveau du liquide au repère β ; la différence des niveaux est alors $(a - 2x)$; la différence des pressions est $(a - 2x)\delta$, δ étant la densité du liquide. Nous savons que la vitesse d'écoulement est proportionnelle à la différence des pressions et inversement proportionnelle à la viscosité η ; nous avons donc, s étant la section commune des tubes larges et dx l'abaissement du niveau pendant le temps dt ,

$$s dx = k \frac{\delta(a - 2x)}{\eta} dt,$$

k étant une constante de l'appareil.

De là on déduit

$$\frac{\delta}{\eta} dt = \frac{s}{k} \frac{dx}{a - 2x},$$

et, si θ est le temps de passage du repère β au repère γ ,

$$\frac{\delta}{\eta} \theta = \int_a^{a-b} \frac{s}{k} \frac{dx}{a - 2x}.$$

Or l'intégrale est constante pour le même appareil. Les viscosités sont donc proportionnelles au produit de la densité par le temps que met le liquide à s'écouler du repère β au repère γ .

Pour la comparaison des viscosités et des conductibilités des solutions et du solvant, nous donnons les viscosités et conductibilités relatives ainsi que leur produit. Ce produit n'est pas constant; il est tantôt plus grand, tantôt

plus petit que l'unité. Par suite, on ne peut pas chercher dans les variations de viscosité que donnent les solutions une explication à leurs variations de conductibilité; si la viscosité influe, son influence ne peut être que très faible.

Solutions dans l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

	m .	δ .	θ .	$\delta\theta$.	$\frac{\eta_s}{\eta}$.	$\frac{\lambda_s}{\lambda}$.	$\frac{\eta_s \lambda_s}{\eta \lambda}$.
Solvant.....	»	0,1788	100 "	178,8	»	»	»
SO^4Am^2	0,1756	1,7865	108,3	193,48	1,082	0,9592	1,038
SO^4Am^2	0,7487	1,7848	139	248,08	1,387	0,8261	1,146
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$..	0,57	1,7685	109	192,76	1,078	0,9026	0,973
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$..	1,195	1,748	121	211,5	1,183	0,8052	0,9525

Solutions dans l'acide 20 pour 100.

Solvant.....	»	1,148	282	323,7	»	»	»
SO^4Am^2	0,321	1,162	284	330	1,019	0,9532	0,971
SO^4Am^2	0,875	1,185	282	334,1	1,032	0,8725	0,9
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$..	0,730	1,146	283	324	1,001	0,8825	0,883
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$..	1,23	1,145	306	350,6	1,083	0,807	0,874
SO^4KH	0,49	1,185	301	356,7	1,101	1	1,101
SO^4KH	0,995	1,222	334	408,1	1,26	0,983	1,238

Théorie. — Pour expliquer les phénomènes observés, nous ne ferons appel qu'aux phénomènes chimiques ou aux équilibres entre les ions. Divers cas se présentant, nous diviserons la théorie en quatre parties :

1° Électrolyte fort sans action chimique sur le solvant étendu (azotates dans l'acide azotique, chlorures dans l'acide chlorhydrique, chlorure de sodium dans la soude, etc.).

2° Électrolyte fort pouvant donner lieu à une action chimique :

α . Bisulfates dans l'acide sulfurique;

β . Sulfates neutres dans l'acide sulfurique, phosphates dans l'acide phosphorique.

3° Électrolyte faible sans action chimique sur le solvant étendu (acide acétique et acides faibles dans les mélanges des acides forts et d'eau).

4° Électrolyte faible donnant lieu à une action chimique avec le solvant (acétates dans l'acide sulfurique, etc.).

De plus les solvants peuvent être divisés en trois groupes : solvants étendus et solvants concentrés, où l'un des constituants (eau ou acide) est en grand excès par rapport à l'autre, puis les solvants de moyenne concentration. Nous savons, par l'étude des solutions d'électrolytes dans l'eau, l'acide azotique ou l'acide sulfurique purs, que les courbes de conductibilité obtenues sont du même type, II_β; la variation de conductibilité, d'abord proportionnelle à la quantité d'électrolyte dissous, croît ensuite moins vite que cette quantité. Il semble donc naturel de rencontrer les mêmes types dans les deux premiers groupes pour les mêmes proportions relatives eau-acide, acide-eau, des deux constituants; de plus, l'étude de chacun de ces groupes nous amènera à la limite à certaines conclusions pour les solvants de concentration moyenne; ces conclusions, se rapportant aux mêmes solvants, devront évidemment être les mêmes.

CAS DE L'AZOTATE DE POTASSIUM. — *Solvants étendus.* — L'azotate de potassium ne subit de la part de l'eau ou de l'acide azotique étendu aucune action chimique; les phénomènes observés sont donc simplement des actions entre les ions en présence. Appelons, comme nous l'avons toujours fait, m le nombre de molécules d'azotate de potassium ajoutées au solvant pour former un litre de solution. Une partie $(m - \gamma)$ de ces molécules sera dissociée en les ions AzO^3 et K . Pour connaître le rapport de cette quantité à la quantité totale de molécules introduites, nous ferons une hypothèse simple (qui se trouve conduire à des résultats vérifiés complètement par

l'expérience), et qui est fondée sur les faits expérimentaux suivants : quand on dissout un électrolyte fort dans l'eau ou dans la plupart des solvants donnant des solutions conductrices, il est d'abord complètement dissocié en ses ions tant que la quantité ajoutée ne dépasse pas une certaine limite; puis le rapport du nombre des molécules dissociées à celui des molécules ajoutées devient plus petit que 1 et diminue d'autant plus que la concentration de l'électrolyte augmente davantage. Il se forme d'autant moins d'ions nouveaux qu'il s'en trouve plus de même espèce dans la solution. Nous admettrons donc que *le rapport de la quantité y de molécules non dissociées à la quantité m de molécules introduites est proportionnel à la quantité d'ions libres AzO^3 existant dans la solution.*

Soit alors α le nombre d'ions AzO^3 existant primitivement dans le solvant; les $(m - y)$ molécules d'azotate dissociées donneront un nombre d'ions AzO^3 et K^+ proportionnel à $(m - y)$. Mais, ces ions s'ajoutant à ceux de l'acide, il y aura excès d'ions AzO^3 par rapport aux ions H^+ ; cet excès pourra entraîner une rétrogradation (d'ailleurs très faible, les corps en présence étant toujours très fortement dissociés) des ions AzO^3 et H^+ , reformant des molécules de AzO^3H non ionisées, rétrogradation sensiblement proportionnelle à $(m - y)$. Au total, il existera dans la solution un excès d'ions AzO^3 proportionnel à $(m - y)$. Leur nombre sera

$$\alpha + r(m - y),$$

r étant une constante dépendant du solvant. L'hypothèse faite nous conduit alors à l'équation

$$(1) \quad \frac{y}{m} = k' [\alpha + r(m - y)] = k' r \left(\frac{\alpha}{r} + m - y \right) = k(\alpha + m - y),$$

les constantes k et α ne dépendant aussi que du solvant.

De cette équation, nous tirons

$$y = \frac{km(a+m)}{1+km},$$

d'où la *première conséquence suivante*, en admettant que notre hypothèse soit encore valable aux fortes concentrations :

La quantité d'azotate non dissocié croît sans limite quand la quantité d'azotate ajouté augmente indéfiniment; de même, la proportion d'azotate dissocié tend vers zéro.

L'accroissement de conductibilité Z a pour valeur

$$(2) \quad Z = (q-p)(m-y),$$

q et p étant deux constantes dépendant encore du solvant, $q(m-y)$ étant l'accroissement de conductibilité due à l'azotate, $p(m-y)$ étant la diminution de conductibilité beaucoup plus faible provenant de l'acide rétrogradé.

Remplaçons y par sa valeur dans l'équation (2). Il vient alors

$$Z = (q-p) \left[m - \frac{km(a+m)}{1+km} \right] = \frac{(q-p)(1-ka)m}{1+km}$$

ou

$$\frac{Z}{m} = \frac{(q-p)(1-ka)}{1+km} = \mu\lambda,$$

d'après les notations adoptées dans les tableaux de nombres; μ est, en effet, l'accroissement moléculaire relatif de conductibilité produit par l'addition de m molécules d'électrolyte dans un solvant de conductibilité λ .

Or, pour un solvant donné, q , p , k , a , λ sont constants. Donc μ diminue avec m . Nous obtenons donc la *deuxième conséquence suivante* :

L'accroissement moléculaire de conductibilité décroît quand la concentration de l'azotate augmente. C'est en effet le type II₃ des courbes de variation de conductibilité que présente l'azotate jusqu'à 12 pour 100.

Troisième conséquence. — Nous avons désigné par l la variation relative de conductibilité $l = \mu m$; par suite

$$l\lambda = \mu m\lambda = Z = \frac{(g-p)(1-ka)m}{1+km}.$$

Or, si nous considérons les valeurs de l obtenues dans l'acide azotique à 0,25 pour 100 et 3 pour 100, nous trouvons, pour $m = 0,2$; 0,4; 0,8 :

Acide pour 100.		
$m = 0,2$	0,25	$10^4 l\lambda = 132 \times 1,1 = 145,2$
	3 »	$10^4 l\lambda = 1550 \times 0,089 = 138$
$m = 0,4$	0,25	$10^4 l\lambda = 132 \times 2,09 = 275,8$
	3 »	$10^4 l\lambda = 1550 \times 0,175 = 271,2$
$m = 0,8$	0,25	$10^4 l\lambda = 132 \times 3,84 = 507$
	3 »	$10^4 l\lambda = 1550 \times 0,319 = 494$

Quand le pourcentage du solvant augmente, pour une même valeur de m , $l\lambda$ diminue, du reste très peu. Il en est de même de $\mu\lambda$. Par suite :

1° l étant d'autant plus faible que λ est plus grand, la variation relative de conductibilité est d'autant plus faible que le solvant a une plus grande conductibilité, c'est-à-dire qu'il est plus concentré. Les courbes représentant l en fonction de m se rapprochent davantage de l'axe des m ;

2° Pour un même solvant, les variations de $\mu\lambda$, par suite de μ , étant d'autant plus faibles que λ est plus grand, que le solvant est plus concentré, les courbes représentant l en fonction de m ont donc une courbure de moins en moins prononcée.

C'est ce que l'on constate sur les courbes obtenues. Mais, ces courbes se rapprochant de plus en plus de l'axe des m , en même temps que leur courbure décroît, il n'est pas surprenant que, pour un pourcentage donné du solvant, l'une d'elles se confonde avec l'axe des m ; l est

nul quel que soit m ; les solutions sont alors aussi conductrices que le solvant : c'est l'isoconductibilité observée à 12 pour 100 pour l'azotate de potassium.

Ce pourcentage du solvant n'étant pas très élevé, il est naturel d'admettre que les hypothèses faites sont encore valables; les équations (1) et (2) donnent alors :

$$\text{ou} \quad 1 - ka = 0 \quad \text{ou} \quad q - p = 0.$$

Si $q - p$ n'est pas nul, $1 - ka = 0$ et $m - y = 0$ d'après les équations (1) ou (2). Aucune molécule d'azotate dans ce cas ne serait ionisée. Il semble probable alors qu'aux pourcentages du solvant plus élevés, de conductibilité encore plus grande, aucune molécule d'azotate ne serait plus ionisée; par suite, après 12 pour 100, on ne devrait plus avoir que des variations de conductibilité extrêmement faibles, comme on en observe par addition de non-électrolytes. Les variations obtenues étant relativement grandes, il est plus naturel d'admettre qu'il y a encore ionisation. Par suite, nous sommes amenés à l'égalité $q - p = 0$, ce qui revient à dire *qu'aux pourcentages d'isoconductibilité, l'accroissement de conductibilité produit par l'ionisation partielle de l'électrolyte introduit est exactement compensé par la diminution de conductibilité produite par rétrogradation de l'ionisation du solvant*. Au delà de ce pourcentage, $(q - p)$ variant d'une façon continue va changer de signe; par suite Z. L'augmentation de conductibilité devient alors une diminution; les courbes représentant l en fonction de m se trouvent en effet de l'autre côté de l'axe des m . De plus, si nous nous reportons à l'équation (1), le nombre α d'ions $\text{Az}\ddot{\text{O}}^3$ du solvant devenant très grand par rapport au nombre $r(m - y)$ d'ions fournis par l'azotate, on a sensiblement :

$$\frac{y}{m} = k'\alpha = ka.$$

D'où

$$Z = (q - p)(m - kam) = (q - p)(1 - ka)m.$$

La diminution de conductibilité est proportionnelle à la concentration de l'azotate. C'est le type des courbes I_α que nous trouvons dans les solvants de concentration moyenne (12 à 80 pour 100).

Solvants concentrés. — Les expériences de M. Bouty⁽¹⁾ ont montré que les dissolutions des azotates alcalins dans l'acide azotique se comportent comme les solutions aqueuses des sels très solubles, c'est-à-dire que leur conductibilité croît d'abord avec la quantité de sel (proportionnellement, si cette quantité ne dépasse pas $\frac{3}{100}$ de molécule de sel par molécule d'acide), passe par un maximum et décroît ensuite jusqu'à la liqueur saturée. C'est le type II_β . Si l'on ajoute de l'eau à l'acide azotique, de façon à obtenir des solvants moins concentrés, la variation moléculaire de conductibilité diminue. Les courbes, toujours du type II_β , se rapprochent de l'axe des m , et l'une d'elles se confond avec cet axe pour un pourcentage donné. Il y a isoconductibilité, de même que dans le cas des solvants étendus; ceux-ci donnent du reste les mêmes courbes de variation de conductibilité.

On peut interpréter théoriquement ces résultats. L'augmentation de conductibilité semble due à l'ionisation des composés formés par l'azotate alcalin et l'acide azotique; on connaît, en effet, les combinaisons



combinaisons que l'eau tend à détruire. Dans l'acide azotique pur, quand la quantité d'azotate ajoutée est suffisamment faible (au plus $\frac{3}{100}$ de molécule par molécule d'acide azotique, c'est-à-dire au plus $0^{mol},7$ par litre), il y

(¹) BOUTY, *Mémoire sur l'acide azotique* (*loc. cit.*).

(²) DITTE, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, 1879.

aura combinaison intégrale et ionisation complète, par suite augmentation proportionnelle de conductibilité; puis, la quantité d'azotate augmentant, ou tout l'azotate n'entrera pas en combinaison, ou, s'il est complètement combiné, il ne sera pas totalement ionisé comme c'est le cas des électrolytes en solution aqueuse; par suite la conductibilité augmentera moins vite que la concentration du sel, d'où le type II_β observé. Dans les mélanges d'acide azotique et d'une petite quantité d'eau, l'accroissement de conductibilité Z sera dû en partie à l'ionisation de la quantité $(m - \gamma)$ de molécules combinées; mais cette combinaison a pour effet de diminuer la quantité d'acide azotique libre, par suite de diminuer la concentration du solvant; on obtiendra donc un nouvel accroissement de conductibilité provenant de ce que la conductibilité des solvants augmente à mesure qu'ils sont moins concentrés. $(m - \gamma)$ étant toujours faible, ce nouvel accroissement sera sensiblement proportionnel à $(m - \gamma)$, de sorte que

$$Z = (p + q)(m - \gamma);$$

p et q étant les constantes relatives à l'azotate et au solvant.

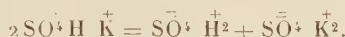
Tant que m sera faible, la variation de conductibilité lui sera sensiblement proportionnelle, la partie ionisée restant sensiblement proportionnelle à la quantité de molécules dissoutes; mais quand la concentration de l'azotate augmentera, la combinaison et l'ionisation correspondante varieront moins vite que la concentration, d'où encore le type II_β observé. De plus, à mesure que les solvants sont moins concentrés, l'eau est en plus grande quantité et décompose davantage les azotates complexes; $\frac{m - \gamma}{m}$ diminue; les courbes vont en se rapprochant de l'axe des m . A l'isoconductibilité

$$Z = 0 \quad \text{d'où} \quad m - \gamma = 0.$$

Il semble donc que le pourcentage d'isoconductibilité soit celui pour lequel toutes les molécules complexes sont détruites, conclusions auxquelles était arrivé M. Bouty.

De plus, les courbes, par continuité, deviennent alors des droites situées au-dessous de l'axe des m , d'où le type I_α des solvants de concentration moyenne.

BISULFATE DE POTASSIUM. — *Solutions étendues.* — Le bisulfate de potassium, ajouté à l'acide sulfurique étendu, se décompose en partie d'après la réaction



Conservons les mêmes notations; m sera le nombre de molécules ajoutées, $(m - y)$ le nombre de molécules décomposées, y le nombre de molécules non décomposées. Nous savons que, au point de vue chimique, le bisulfate est d'autant plus stable en solution sulfurique que celle-ci contient plus de molécules d'acide. Nous ferons donc l'hypothèse simple suivante :

Le rapport de la quantité y de molécules non décomposées à la quantité m de molécules introduites est proportionnel à la quantité d'acide libre existant en solution.

Si a est le nombre de molécules d'acide du solvant, comme la décomposition du bisulfate donne de plus $\frac{(m - y)}{2}$ molécules d'acide, la quantité d'acide libre en solution sera $a + \frac{m - y}{2}$, et l'hypothèse conduit à la formule

$$\frac{y}{m} = k \left(a + \frac{m - y}{2} \right),$$

ou

$$(1) \quad y = km \frac{2a + m}{2 + km};$$

k dépendant du solvant.

Première conséquence. — Si la formule est applicable

à la limite, on voit que : *la quantité de bisulfate non décomposée croît sans limite quand la quantité de bisulfate introduite dans la solution augmente indéfiniment; de plus, $\frac{y}{m}$ tendant vers l'unité, la proportion de bisulfate dissocié tend vers zéro.*

L'augmentation Z de conductibilité sera alors la somme des conductibilités fournies :

1° Par la quantité y de bisulfate existant encore ;

2° Par la quantité $\frac{m-y}{2}$ d'acide sulfurique formé ;

3° Par la quantité $\frac{m-y}{2}$ de sulfate neutre formé.

Tant que la quantité de sel ne sera pas trop forte, on aura pour Z la valeur

$$(2) \quad Z = ny + 2q \left(\frac{m-y}{2} \right) + 2r \left(\frac{m-y}{2} \right) = ny + p(m-y);$$

n , $2q$ ⁽¹⁾, $2r$ étant les constantes de proportionnalité relatives au bisulfate, à l'acide sulfurique et au sulfate neutre, et posant $p = q + r$:

Remplaçons y par sa valeur ; il vient alors

$$\begin{aligned} Z &= pm + (n-p)km \frac{2a+m}{2+km} \\ &= \frac{m}{2+km} [2p - 2(p-n)ka + nkm], \end{aligned}$$

et le rapport $\frac{Z}{m}$ est égal à

$$(3) \quad \frac{Z}{m} = \frac{1}{2+km} [2p - 2(p-n)ka + nkm] = \mu\lambda.$$

Remarque. — Si k est assez faible pour qu'on puisse négliger les termes en k^2m^2 , on voit que $\frac{Z}{m}$ peut prendre

(1) q se rapporte à l'acide sulfurique formé et à la faible portion de l'acide rétrogradé du solvant, aussi proportionnelle à $\left(\frac{m-y}{2} \right)$.

la forme

$$\frac{Z}{m} = \mu\lambda = A' - B'm,$$

d'où

$$\mu = \frac{A'}{\lambda} - \frac{B'}{\lambda} m = A - Bm.$$

On trouvera dans les Tableaux de nombres les valeurs de A et B.

Seconde conséquence. — Pour une même valeur de m , Z doit prendre sensiblement la même valeur. On trouve, en effet, pour $m = 0,3$ par exemple :

Acide pour 100.	$10^4 \lambda$.	μ .	$10^4 \mu \lambda = 10^4 Z$.
0,25	127	5	635
0,5	237	2,4	568
1	450	1,3	585
2	885	0,636	562
3	1208	0,405	489

Troisième conséquence. — Supposons encore la formule (3) applicable à la limite ; Z croît indéfiniment avec m , asymptotiquement à la droite $\frac{Z}{m} = n$; par suite, si nous considérons les valeurs de $\frac{Z}{m}$ ou $\mu\lambda$ pour les concentrations les plus fortes employées, ces valeurs doivent tendre vers une même limite. C'est ce que les Tableaux de nombres permettent de vérifier :

Acide pour 100.	$10^4 \lambda$.	μ .	$10^4 \mu \lambda$.
0,25	127	14,3	1816
0,5	237	7,3	1730
1	450	4	1800
2	885	1,938	1715
3	1208	1,237	1494
5	2065	0,650	1342

On voit donc que, jusqu'à 2 pour 100 environ, $\frac{Z}{m}$ varie très peu ; au delà, il diminue ; par suite, n doit diminuer,

c'est-à-dire que l'ionisation du bisulfate doit devenir de plus en plus faible à mesure qu'augmente la concentration du solvant.

Pour connaître, de plus, comment varie l'accroissement de conductibilité avec la concentration, prenons la dérivée de $\frac{Z}{m}$ par rapport à m ; cette dérivée δ a pour valeur

$$\delta = \frac{2k(p-n)(ka-1)}{(2+km)^2}$$

Or $(p-n)$ est positif : la conductibilité d'une solution de bisulfate à n équivalents grammes par litre est inférieure à celle d'une solution contenant, pour le même volume, à la fois n équivalents d'acide sulfurique et n équivalents de sulfate neutre. Le signe de la dérivée est donc celui de $(ka-1)$. Tant que a est faible, c'est-à-dire tant que le solvant est peu concentré, $(ka-1)$ est négatif. *L'accroissement moléculaire relatif de conductibilité μ diminue quand la concentration du sel augmente*; c'est le type Π_β , effectivement observé.

De plus, cette valeur de μ diminue quand λ augmente, puisque le produit $\mu\lambda$ ne fait que diminuer quand la concentration du solvant augmente; il en est de même des valeurs de $l = \mu m$, pour les mêmes valeurs de m ; les courbes Π_β se rapprochent donc de plus en plus de l'axe des m .

De même, la dérivée δ , pour une même valeur de m , a une valeur absolue d'autant plus petite que $(1-ka)$ est plus petit, c'est-à-dire que le solvant est plus concentré. Les variations de μ sont d'autant plus faibles que les pourcentages du solvant sont plus élevés; la courbure des courbes Π_β diminue.

Nous trouvons donc les mêmes courbes que dans le cas de l'azotate de potassium dissous dans l'acide azotique; il est naturel que nous rencontrions aussi à 20 pour 100 une courbe d'isoconductibilité. Si nos hypothèses sont

encore exactes, Z étant nul quel que soit m , nous devons avoir : ou

$$p = 0, \quad n = 0;$$

ou

$$1 - ka = 0, \quad n = 0.$$

Prenons les premières relations. Elles signifient que le bisulfate n'est pas ionisé et que le sulfate neutre produit une diminution de conductibilité compensée exactement par l'augmentation donnée par l'acide sulfurique. Or, si cette hypothèse était exacte, comme la quantité de bisulfate transformée en sulfate neutre et acide sulfurique est encore plus faible dans les acides de concentration supérieure à 20 pour 100, et que de plus le bisulfate restant ne serait plus ionisé, il semble que la variation de conductibilité observée devrait être extrêmement faible, ce qui n'est pas conforme à l'expérience.

Dans les secondes relations, l'égalité $1 - ka = 0$ amène à la conclusion suivante : *Aucune molécule de bisulfate n'est transformée en sulfate neutre et acide sulfurique.* Cette conséquence n'a rien qui puisse nous étonner. En effet, nous n'avons obtenu de courbes d'isoconductibilité que pour les sels sans action chimique sur le solvant : azotates dans l'acide azotique, chlorures dans l'acide chlorhydrique; chlorure de potassium dans la potasse, de sodium dans la soude, etc. Chaque fois, au contraire, que nous avons eu réaction chimique : sulfates neutres, acétates dans l'acide sulfurique, acétates dans les acides forts, phosphates dans l'acide phosphorique, sulfate d'ammonium dans la soude, nous avons toujours obtenu des courbes du type III au pourcentage d'inversion. De plus, dans les acides azotiques concentrés, les expériences de M. Bouty et la théorie du phénomène nous ont montré qu'au pourcentage d'isoconductibilité, le composé complexe d'azotate alcalin et d'acide azotique

semblait être complètement décomposé. L'isoconductibilité indique donc la cessation d'une réaction chimique dans les solutions, dans les cas où celle-ci peut avoir lieu.

Il nous est donc permis de donner cette conclusion importante au point de vue chimique : *A 20 pour 100 et au delà, dans les solvants de concentration moyenne, le sulfate neutre en solution est intégralement transformé en bisulfate.*

Nous nous trouvons alors à 20 pour 100 dans un cas identique à celui que présente l'azotate de potassium à 12 pour 100. Les équations (1) et (2) du début doivent être remplacées par celles établies pour l'azotate; par suite, nous aurons les mêmes conclusions :

1° Le bisulfate à 20 pour 100 est partiellement ionisé, et l'accroissement de conductibilité ainsi obtenu compense exactement la diminution de conductibilité produite par la rétrogradation de l'ionisation du solvant;

2° Au delà de 20 pour 100, pour les solvants de concentrations moyennes, nous obtiendrons des courbes de variation de conductibilité du type I_α ; la diminution de conductibilité est proportionnelle à la quantité de bisulfate introduite dans les solutions.

Solvants concentrés. — Expérimentalement nous trouvons, pour le bisulfate comme pour l'azotate, les mêmes courbes I_β (1), se rapprochant de plus en plus de l'axe des m à mesure que le solvant contient plus d'eau, et, vers 96 pour 100, une courbe d'isoconductibilité. Il est donc naturel de rechercher, les mêmes effets pouvant provenir des mêmes causes, si le bisulfate ne forme pas une com-

(1) La faible solubilité du bisulfate dans les acides concentrés ne m'a permis de dissoudre que des quantités de sel de l'ordre de grandeur de celles qui, pour l'azotate, donneraient encore des courbes I_β . De plus, nous ne considérons que les solvants de concentration au plus égale à celle de l'acide sulfurique pur de conductibilité minima.

binaison. Trois ont pu être isolées :



Supposons que la première puisse se former ; dans l'acide de conductibilité minima, l'augmentation de conductibilité donnée par le sulfate neutre de potassium devrait être sensiblement double de celle donnée par un même nombre de molécules de bisulfate ; or, les courbes montrent que $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate neutre donne le même accroissement que seulement $\frac{12}{100}$ de molécule de bisulfate ; l'hypothèse faite ne concorde donc pas avec les faits expérimentaux.

La deuxième combinaison ne peut pas expliquer la diminution de conductibilité obtenue dans notre acide 100 pour 100 par addition de faibles quantités de bisulfate ; elle tend, en effet, à donner un nouveau solvant encore plus concentré que le premier, c'est-à-dire plus conducteur, car nous savons que l'addition d'eau diminue la conductibilité de cet acide 100 pour 100.

La troisième combinaison se fait avec élimination d'eau, 1^{mol} d'eau pour 1^{mol} de bisulfate ; il est donc naturel que l'addition de bisulfate diminue d'abord la conductibilité ; de plus, le maximum de diminution a lieu, pour ce sel, par addition de 0^{mol},048, pour l'eau, par addition de 0^{mol},0472. Cette concordance nous permet de conclure qu'il doit se former du pyrosulfate acide ⁽³⁾ et que, de plus, la transformation du bisulfate est intégrale, du moins

(1) SCHULTZ-SELLACK, *Poggendorf's Annalen*, t. CXXXIII, 1868.

(2) LESCŒUR, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, 1874.

(3) Le pyrosulfate a été obtenu par dissolution du sulfate neutre dans l'acide sulfurique fumant. Le bisulfate doit évidemment donner le même composé. Remarquons, de plus, que certaines propriétés physiques font admettre que les acides très concentrés sont des solutions de SO^3 dans un acide moins concentré.

pour $0^{\text{mol}},048$ et probablement pour une concentration plus forte, l'augmentation de conductibilité constatée par addition de nouvelles quantités de bisulfate étant proportionnelle à ces quantités. L'explication théorique des résultats obtenus est alors analogue à celle que nous avons donnée dans le cas de l'azotate, en remarquant que l'eau formée et l'acide combiné concourent tous deux à donner un nouveau solvant plus conducteur que le premier. De même, la courbe d'isoconductibilité vers 96 pour 100 indiquerait la disparition totale du pyrosulfate acide dans les solutions.

SULFATE NEUTRE DE POTASSIUM. — Solutions étendues. — De même que le bisulfate se transforme partiellement en acide sulfurique et sulfate neutre, de même le sulfate neutre, en présence de l'acide sulfurique, va se transformer partiellement en bisulfate. Or, pour ce dernier sel, la quantité non décomposée est d'autant plus faible qu'il y a davantage d'acide sulfurique libre en solution; plus il y a d'acide, moins il se forme de sulfate neutre, c'est-à-dire, en somme, plus le sulfate neutre existant en solution a tendance à se transformer en bisulfate. Nous ferons donc l'hypothèse suivante : *Le rapport de la quantité $(m - y)$ de molécules de sulfate neutre transformées à la quantité m de molécules introduites est proportionnel à la quantité d'acide libre existant dans la solution.* Comme les $(m - y)^{\text{mol}}$ transformées se sont unies à $(m - y)^{\text{mol}}$ d'acide pour former $2(m - y)^{\text{mol}}$ de bisulfate, le nombre de molécules d'acide libre n'est plus que $a - (m - y)$, a désignant toujours le nombre de molécules d'acide par litre de solvant, de sorte que

$$\frac{(m - y)}{m} = k[a - (m - y)]$$

ou

$$(1) \quad m - y = \frac{kam}{1 + km}.$$

Supposons la formule applicable pour les grandes valeurs de m ; nous en déduisons que, *quand la quantité de sel ajoutée devient très grande, le nombre de molécules de bisulfate formées tend à égaler deux fois le nombre de molécules du solvant; tout l'acide du solvant tend à entrer en réaction pour donner du bisulfate.*

La variation de conductibilité Z sera alors la somme des variations de conductibilité fournies par :

- 1° La quantité y de sulfate neutre restant ;
- 2° La quantité $(m - y)$ d'acide rétrogradé ;
- 3° La quantité $2(m - y)$ de bisulfate formé.

Tant que la concentration du sulfate restera faible, on aura

$$\begin{aligned} Z &= py + 2\frac{r}{2}(m - y) - q(m - y) \\ &= py - (q - r)(m - y) = py - n(m - y), \\ Z &= pm - (p + n)(m - y), \end{aligned}$$

p , q , $\frac{r}{2}$ étant les constantes relatives au sel neutre, à l'acide, au bisulfate, et posant $q - r = n$ ($n > 0$, l'acide étant meilleur électrolyte que le bisulfate).

En remplaçant $(m - y)$ par sa valeur donnée par l'équation (1), on a

$$(2) \quad Z = pm - (p + n) \frac{kam}{1 + km}$$

et

$$\frac{Z}{m} = p - \frac{(p + n)ka}{1 + km}.$$

$\frac{Z}{m}$ diminue quand m diminue et, quand m tend vers zéro, c'est-à-dire quand la quantité de bisulfate ajoutée est de plus en plus petite, $\frac{Z}{m}$ tend vers la limite $p - (p + n)ka$.

Cette limite est d'abord positive quand a est faible; dans les solvants très peu concentrés, jusqu'à 1 pour 100, on obtient en effet toujours une augmentation de conduc-

tibilité par addition d'une quantité quelconque de sulfate de potassium. Au delà de 1 pour 100, on obtient une diminution de conductibilité qui passe par un maximum pour une certaine valeur de m ; cette valeur est évidemment celle qui annulera la dérivée de Z par rapport à m .

Or, cette dérivée a pour valeur

$$\delta = \frac{k^2 pm^2 + 2pkm + [p - (p+n)ka]}{(1+km)^2}.$$

Pour que le numérateur puisse s'annuler pour une valeur positive de m , comme la somme des racines est négative, le produit doit être négatif :

$$p - (p+n)ka < 0.$$

Cette condition n'est autre que celle exigée pour avoir une diminution de conductibilité.

Conséquence. — Quand on fera croître la quantité de sulfate ajoutée, on obtiendra d'abord une diminution de conductibilité qui passera par un maximum; puis la diminution deviendra de plus en plus faible, s'annulera pour une valeur m_0 de m dépendant du solvant; on aura ensuite une augmentation de conductibilité. On observe, en effet, des courbes de variation de conductibilité du type III dans les acides 2 pour 100, 3 pour 100, 5 pour 100. Dans ces acides, m_0 a respectivement pour valeur 0,165; 0,36; 0,89. On voit que la concentration d'égale conductibilité a des valeurs de plus en plus grandes à mesure que le solvant contient plus d'acide; aussi, à partir de 5 pour 100, comme on ne peut expérimentalement atteindre ces concentrations m_0 , les courbes obtenues sont du type II $_{\alpha}$, qui est, en somme, la première partie du type III.

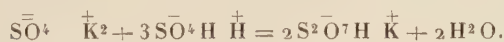
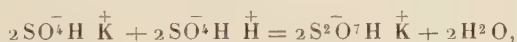
Remarque. — Nous savons que $\frac{Z}{m} = \mu\lambda$, d'où

$$\mu = \frac{1}{\lambda} \left[p - \frac{(p+n)ka}{1+km} \right].$$

Si nous multiplions par $(1 - km)$ et négligeons les termes en $k^2 m^2$, μ prend la forme $-\mu = A - Bm$, A et B étant, dans le cas du type II_α , deux constantes positives dépendant du solvant. On trouvera dans les Tableaux de nombres les valeurs calculées de A et de B.

Dans les solvants de concentration moyenne, au delà de 20 pour 100, nous avons vu que le sulfate neutre se transformait intégralement en bisulfate. La variation de conductibilité proviendra donc : 1° du bisulfate formé; 2° de l'acide entré en combinaison. Or, la variation donnée par le bisulfate est proportionnelle à sa concentration; celle donnée par l'acide, tant que la quantité de sulfate neutre est faible (expérimentalement, au plus 1^{mol} par litre de solution), est aussi sensiblement proportionnelle à la quantité d'acide employée; on doit obtenir, par suite, des courbes I_α . C'est ce que vérifie l'expérience.

Solvants concentrés. — Nous avons vu que le bisulfate de potassium, dans les solvants concentrés, se transformait en pyrosulfate acide. Le sulfate neutre se transformera de même en pyrosulfate :



Par la réaction du sulfate neutre sur l'acide, on voit qu'il prend naissance un nombre double de molécules d'eau. Ce sel devra donc donner, dans l'acide 100 pour 100, une diminution de conductibilité dont le maximum aura lieu par addition d'un nombre de molécules de sulfate qui sera la moitié du nombre de molécules d'eau ($0^{\text{mol}}, 0472 : 2$) qui fournit la diminution maxima. Les courbes montrent que le maximum est atteint pour $0^{\text{mol}}, 024$ de sulfate neutre, au lieu de $0^{\text{mol}}, 0236$. Il y a bien concordance. De plus, le fait expérimental que $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate neutre donne la même variation de con-

ductibilité que $\frac{12}{100}$ de molécule de bisulfate s'explique en remarquant que, pour former $\frac{2}{10}$ de molécule de pyrosulfate et $\frac{2}{10}$ de molécule d'eau, $\frac{1}{10}$ de molécule de sel neutre exige $\frac{3}{10}$ de molécule d'acide sulfurique, tandis que les $\frac{2}{10}$ de molécule de bisulfate n'exigent que $\frac{2}{10}$ de molécule d'acide sulfurique. Par suite, le solvant restant est moins concentré dans le cas du sel neutre; les pyrosulfates y sont moins dissociés ou se forment en quantité plus faible. L'augmentation de conductibilité doit être plus petite : On constate, par exemple, par addition de $\frac{1}{10}$ de molécule de bisulfate dans les acides 100 pour 100 et 97,5 pour 100, les accroissements de conductibilité suivants Z et Z', $Z' < Z$:

$$\text{Acide 100 pour 100.} \quad Z = 70,6 \cdot 10^{-4} \times 0,99 = 69,9 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Acide 97,5 pour 100.} \quad Z' = 795 \cdot 10^{-4} \times 0,02637 = 20,9 \cdot 10^{-4}$$

Tant que la quantité de sulfate ajoutée sera faible (de l'ordre de $0^{\text{mol}},1$ par litre), le pyrosulfate pourra se former intégralement et la variation de conductibilité sera proportionnelle à la quantité de sel; puis, la quantité de sulfate en solution croissant, ou la combinaison ne sera plus totale, ou, comme dans le cas des électrolytes dans l'eau, l'ionisation ne sera plus complète et, par suite, la variation de conductibilité sera moins rapide que l'augmentation de la concentration du sel; d'où le type Π_β observé. Dans les solvants moins concentrés, l'eau tendant à décomposer le pyrosulfate, la variation de conductibilité sera beaucoup plus faible; les courbes Π_β se rapprocheront de l'axe des m . Dans l'acide à 97,5 pour 100, tant que la concentration du sulfate reste faible, nous retrouvons encore les courbes I_β ; puis, comme c'est le cas pour le sulfate d'ammonium qui est très soluble, la courbe s'infléchit et, après un écart maximum de l'axe des m , revient couper cet axe en prenant alors sensiblement la forme d'une droite. A mesure, en effet, que le pyrosulfate se forme, la concentration du solvant diminue, s'opposant

de plus en plus à la formation de ce sel; le bisulfate produit alors en partie par le sulfate neutre donne une diminution de conductibilité qui arrive à compenser l'augmentation due au pyrosulfate, d'où le maximum; puis, le pyrosulfate ne se formant plus du tout, le bisulfate agit seul et produit une diminution de conductibilité proportionnelle à sa concentration; la courbe doit donc revenir vers l'axe des m sensiblement en ligne droite. Vers 96 pour 100, il ne se produit plus de pyrosulfate, et l'on retombe sur le type I_α des concentrations moyennes.

Remarque. — Pour des solutions contenant en sulfate d'ammonium des quantités supérieures à 1^{mol} par litre de solution, la variation moléculaire de conductibilité diminue ou augmente (type II_α ou V_α). Ceci peut s'expliquer par la diminution de conductibilité produite par l'acide sulfurique combiné; suivant que la variation de conductibilité observée dans le passage du solvant étudié aux solvants moins concentrés est plus petite ou plus grande que la variation correspondante du pourcentage en acide, on obtiendra les types II_α ou V_α , qu'on pourra du reste prévoir *a priori* par l'étude de la courbe des conductibilités des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

Conclusion générale. — Par l'action de l'acide sulfurique sur les sulfates ou bisulfates alcalins, il doit se former :

1° Un mélange de sulfate neutre et de bisulfate (la quantité de bisulfate étant du reste d'autant plus faible que l'acide est plus étendu) tant que la concentration de l'acide sulfurique ne dépasse pas 15 pour 100 pour les sels de sodium, 20 pour 100 pour ceux de potassium, 23 pour 100 pour ceux d'ammonium;

2° Exclusivement du bisulfate dans les acides de concentrations comprises entre 15 et 95 pour 100 pour les sulfates de sodium, 20 et 96 pour 100 pour ceux de potassium, 23 et 95 pour 100 pour ceux d'ammonium;

3° Un mélange de bisulfate et de pyrosulfate acide (la quantité de pyrosulfate étant d'autant plus grande que le solvant est plus concentré) entre 96 et 100 pour 100 ;

4° A 100 pour 100, une transformation complète en pyrosulfate, du moins quand la quantité de sel ajoutée par litre d'acide ne dépasse pas $\frac{2}{10}$ de molécule.

Le fait expérimental que les variations moléculaires de conductibilité données par les trois sulfates neutres ne sont pas les mêmes (sauf dans l'acide 100 pour 100 pour les trois sels, dans les acides étendus jusqu'à 3 pour 100 pour ceux de potassium et d'ammonium) peut s'expliquer :

1° Dans les solvants étendus ou concentrés, par une inégale transformation en bisulfate ou pyrosulfate (l'isoconductibilité a lieu, en effet, à des pourcentages différents) ;

2° Dans les solvants de concentration moyenne, par une inégale ionisation de leurs bisulfates.

Acide acétique. — L'acide acétique, électrolyte faible, donnera par sa dissociation une faible augmentation de conductibilité, proportionnelle à la quantité $(m - \gamma)$ de molécules dissociées ; mais les ions $\overset{+}{\text{H}}$ de cet acide s'ajoutant aux mêmes ions $\overset{+}{\text{H}}$ de l'acide sulfurique, il se produira un excès de ces ions par rapport aux ions CH_3CO_2^- et SO_4^{--} ; cet excès entraînera une rétrogradation des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et SO_4^{--} , reformant des molécules d'acide sulfurique non ionisées ; cette rétrogradation, proportionnelle à $(m - \gamma)$, aura pour effet de diminuer beaucoup plus la conductibilité que ne peut l'augmenter l'ionisation de l'acide acétique.

La diminution de conductibilité Z sera donc égale à

$$(1) \quad Z = (p - q)(m - \gamma),$$

$p(m - \gamma)$ étant l'accroissement dû à l'acide acétique, $q(m - \gamma)$ l'abaissement dû à l'acide sulfurique.

Expérimentalement, on a trouvé : 1° que dans l'eau, électrolyte extrêmement faible, l'acide acétique donnait des solutions très peu conductrices; 2° que dans l'acide sulfurique pur, beaucoup plus conducteur que l'eau, les solutions d'acide acétique avaient une conductibilité notable; 3° que dans les mélanges d'acides forts et d'eau, de très grande conductibilité, l'effet de l'acide acétique était de diminuer la conductibilité, sensiblement dans le même rapport pour les mêmes concentrations des solutions en acide acétique. Cette diminution est assez forte, quelquefois le $\frac{1}{3}$ de la conductibilité primitive pour 1^{mol} d'acide acétique par litre de solution; elle exige probablement une ionisation forte en ions $\overset{+}{\text{H}}$ et CH^3CO^2 provoquant une forte rétrogradation des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et SO^4 . Nous sommes donc amenés à faire l'hypothèse suivante : *Le rapport de la quantité $(m - y)$ de molécules d'acide acétique dissociées au nombre m de molécules introduites est proportionnel au nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ libres en solution.*

Or, si λ est la conductibilité primitive du solvant, le nombre des ions $\overset{+}{\text{H}}$ est proportionnel à λ . Soit $\alpha\lambda$ sa valeur; soit de plus $\varepsilon(m - y)$ le nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ rétrogradés; ce nombre est la différence entre le nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ de l'acide sulfurique recombinaés et celui des ions $\overset{+}{\text{H}}$ apportés par l'ionisation de l'acide acétique. L'hypothèse faite conduit à l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \frac{m - y}{m} &= k'[\alpha\lambda - \varepsilon(m - y)] \\ &= k'\varepsilon\left[\frac{\alpha}{\varepsilon}\lambda - (m - y)\right] = k[\alpha\lambda - (m - y)], \end{aligned}$$

α et k étant deux constantes dépendant du solvant.

D'où

$$(2) \quad (m - y) = \frac{k\alpha\lambda m}{1 + km}.$$

Si l'on suppose cette formule applicable à la limite, on voit que : *le rapport du nombre de molécules d'acide acétique dissociées au nombre m de molécules introduites tend, quand m augmente indéfiniment, vers une limite qui dépend de la conductibilité du solvant.*

Remplaçons, dans l'égalité (1), $(m - \gamma)$ par sa valeur. La valeur de Z devient alors

$$Z = (p - q) \frac{ka\lambda m}{1 + km}$$

ou, en négligeant le terme en $k^2 m^2$,

$$Z = (p - q)\lambda kam(1 - km) = \lambda [(p - q)kam - (p - q)k^2 am^2]$$

et, comme $(p - q)$ est négatif,

$$-Z = \lambda [Am - Bm^2],$$

A et B étant deux constantes positives et le rapport $\frac{B}{A}$ étant égal à k . Comme $\frac{Z}{m} = \mu\lambda$, on voit que

$$-\mu = A - Bm \quad (1).$$

On trouvera dans les Tableaux de nombres les valeurs de A et de B. A, dans les solvants de concentrations comprises entre 0,25 et 92 pour 100, ne varie qu'entre les valeurs 0,167 et 0,204; B ne varie guère que du simple au double, de 0,0066 à 0,016. Le rapport $\frac{A}{B}$ ne dépasse donc pas 0,08, ce qui rend légitime la suppression du terme $k^2 m^2$ dans $1 - k^2 m^2$.

Dans les acides très étendus, de l'ordre de 0^{mol},005 par litre, on observe que la solution acétique est d'abord plus conductrice que le solvant, puis, à mesure que la concentration augmente, la variation de conductibilité croît, passe

(¹) Cette formule est analogue à celle obtenue empiriquement par Arrhénius (*Zeit. für phys. Chemie*, t. IX, 1892) dans le cas des non-électrolytes.

par un maximum, diminue puis change de signe. Or, si nos hypothèses demeurent exactes, comme $\mu = Bm - A$, il faut, pour que μ soit positif pour les faibles valeurs de m , que A soit négatif ou nul ⁽¹⁾; c'est-à-dire « qu'aux pourcentages extrêmement faibles du solvant, l'augmentation de conductibilité produite par addition d'acide acétique tend à égaler et même dépasser, et cela d'autant plus que le solvant est moins conducteur, la diminution de conductibilité produite par rétrogradation du solvant ». Il y aura une zone de passage, voisine de $0^{\text{mol}},005$ pour le solvant, pour laquelle on observera, à mesure que la quantité d'acide acétique ajoutée au solvant croîtra, une augmentation de conductibilité d'abord plus grande, puis égale, puis plus petite que la diminution provoquée par la rétrogradation correspondante des ions du solvant.

Au-dessous de cette zone, les solvants donneront toujours des solutions plus conductrices.

Solvants concentrés. — Le maximum de diminution de conductibilité pour les solutions d'acide acétique dans l'acide 100 pour 100 a lieu sensiblement par addition de $0^{\text{mol}},05$ d'acide acétique par litre de solution. Comme dans le cas du bisulfate, il est probable qu'il doit se former une combinaison d'acide acétique et sulfurique ⁽²⁾ (que nous appellerons *combinaison acéto-sulfurique*), avec élimination de 1^{mol} d'eau par molécule d'acide acétique employée. La formation de ce composé serait intégrale pour une quantité d'acide acétique inférieure à $0^{\text{mol}},2$ d'acide par litre de solution.

Les courbes données par l'acide acétique sont de même nature que celles données par le sulfate d'ammoniaque; elles peuvent être interprétées d'une manière analogue,

(¹) Remarquons que la valeur de A commence à diminuer à partir du solvant 0,5 pour 100. On a, en effet, pour 0,5 pour 100, $A = 0,1855$ et, pour 0,25 pour 100, $A = 0,1672$.

(²) Par exemple, acide sulfacétique ou anhydride acétysulfurique.

car les combinaisons de ces deux corps avec l'acide sulfurique sont de même décomposées par l'eau.

Remarque. — L'interprétation proposée dans le cas de l'acide acétique permet de comprendre pourquoi les acides (ou bases) faibles employés comme solvants donnent toujours, par addition d'un électrolyte fort, des solutions plus conductrices. Si nos hypothèses sont exactes, l'augmentation de conductibilité proviendra à la fois d'une dissociation plus grande du solvant en présence du bon électrolyte et de la dissociation de ce dernier. Si même il y avait rétrogradation de l'ionisation de l'électrolyte faible, la diminution de conductibilité correspondante serait toujours inférieure à l'augmentation produite par la dissociation de l'électrolyte fort, cette dissociation fût-elle très petite.

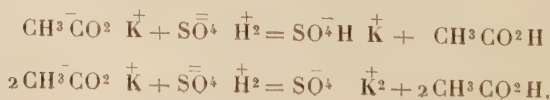
Acétate de potassium. — Quand on ajoute à une solution étendue d'acide sulfurique de l'acétate de potassium, les ions $\text{CH}_3^-\text{CO}_2^-$, en présence des ions H^+ de l'acide, vont se combiner avec eux pour donner des molécules neutres d'acide acétique. Cet acide, en effet, étant très peu ionisé, suit la loi d'action de masse : il y a équilibre entre les ions qu'il forme et les molécules neutres restantes



C, C', C'' désignant les concentrations en ions et molécules neutres, K étant une constante qui, dans l'eau, a la valeur très faible $18 \cdot 10^{-6}$.

La concentration en ions H^+ doit donc rester très faible ; par suite la décomposition de l'acétate s'accroîtra de plus en plus jusqu'à devenir totale.

Les deux réactions suivantes sont possibles :



Par addition croissante d'acétate, on aura, dans la dissolution, d'abord des acides sulfurique, acétique et l'un des sulfates; puis (réaction complète) le sulfate et de l'acide acétique; puis le sulfate, l'acide acétique et l'acétate en excès.

Comme les mélanges d'acide sulfurique et de sulfate et d'eau sont moins bons conducteurs que les mélanges à même nombre total de molécules d'acide sulfurique, on doit d'abord observer une diminution de conductibilité, diminution qui passera par un maximum au moment où la réaction sera complète.

Les courbes montrent, en effet, ces maxima de diminution de conductibilité :

Acide pour 100.	SO_4H^2 par litre.		Maximum pour
	mol	mol	mol
0,25	$m = 0,0255$	$2m = 0,051$	0,06
0,5	0,05104	0,102	0,11
1	0,103	0,206	0,207
2	0,207	0,414	0,41
3	0,312	0,624	0,60
5	0,5265	1,053	1,08

On voit que ces maxima ont lieu pour un nombre de molécules d'acétate double de celui des molécules du solvant. Donc : *dans les acides sulfuriques étendus, les sels d'acides faibles sont complètement décomposés avec formation de sulfate neutre.*

A 20 pour 100, nous avons vu que la transformation du sulfate neutre en bisulfate était complète; à 100 pour 100, l'acétate produisant une diminution de conductibilité dont le maximum a lieu pour un nombre de molécules qui est la moitié de celui des molécules d'eau donnant aussi le maximum, sa décomposition est complète avec formation de pyrosulfate acide et de combinaison acéto-sulfurique.

Par suite on peut résumer ainsi l'action de l'acide sul-

furique sur l'acétate : dans tous les solvants, décomposition complète, avec formation probable :

- 1° jusqu'à 5 pour 100... de sulfate neutre et d'acide acétique.
- 2° de 5 à 20 pour 100... de sulfate neutre, de bisulfate et d'acide acétique.
- 3° de 20 à 96 pour 100... de bisulfate et d'acide acétique.
- 4° de 96 à 100 pour 100... de bisulfate, de pyrosulfate, d'acide acétique et de combinaison acéto-sulfurique.
- 5° à 100 pour 100... de pyrosulfate et de combinaison acéto-sulfurique.

Comme types de courbes, nous devons avoir d'abord des courbes du type III; puis, la concentration correspondant au maximum de diminution de la conductibilité des solutions augmentant, nous ne pourrions expérimentalement dépasser et même atteindre cette concentration, d'où le type II_α, première partie du type III. A partir de 20 pour 100, la solubilité de l'acétate dans le solvant devenant faible, nous n'obtiendrons plus que les courbes I_α, données sensiblement par les corps provenant de la réaction; enfin, de 96 pour 100 jusqu'à la concentration de l'acide sulfurique de conductibilité minima, nous obtenons des courbes I_β.

Remarque I. — De 100 à 97,5 pour 100, les variations moléculaires de conductibilité données par le sulfate neutre et l'acétate sont égales. Pour expliquer cette concordance, remarquons que le sulfate neutre et l'acétate exigent, par molécule, 3^{mol} d'acide sulfurique pour donner respectivement 2^{mol} d'eau avec, soit 2^{mol} de pyrosulfate acide, soit 1^{mol} de pyrosulfate acide et 1^{mol} de combinaison acéto-sulfurique.

Soient A et B les augmentations respectives de conductibilité données par 1^{mol} de ces deux derniers corps. Soient α et β les coefficients de rétrogradation de ces composés (détruits par l'eau) par suite de la dilution du

solvant. L'augmentation de conductibilité sera, pour 1^{mol} de sulfate neutre,

$$k \cdot 2 \alpha A,$$

pour 1^{mol} d'acétate,

$$k(\alpha A + \beta B),$$

k étant le même, puisque le solvant se dilue également par addition d'un même nombre de molécules de ces deux corps; par suite le rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ conserve aussi sensiblement la même valeur. Les augmentations de conductibilité doivent donc conserver sensiblement le même rapport; or, expérimentalement, on trouve que les courbes coïncident à 100 pour 100; par suite $\alpha A = \beta B$ et toutes les courbes jusqu'à 97,5 pour 100 coïncideront.

Remarque II. — La décomposition de l'acétate est aussi complète dans les acides azotique et chlorhydrique étendus; de même, le sulfate d'ammoniaque dans la soude à 4 pour 100 est en entier décomposé avec formation de sulfate neutre SO^4Na^2 . L'acide phosphorique présente une anomalie : le minimum observé correspond à la formation d'un corps contenant beaucoup moins de potasse que le phosphate monopotassique $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$; ce corps semble se rapprocher d'un composé que l'on a obtenu et qui correspond à la formule $\text{PO}^4\text{H}^3 + \text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$.

RÉSUMÉ.

Dans ce travail :

1° Nous avons montré que, dans les mélanges de bons électrolytes et d'eau, il existe deux pourcentages, l'un correspondant aux concentrations faibles, l'autre correspondant aux fortes concentrations, entre lesquels l'addition d'un électrolyte, fort ou faible, au mélange produit une solution moins conductrice que le solvant.

2° Ces points d'inversion dépendent de la température et, dans certains cas, de la quantité d'électrolyte ajoutée. Pour les bons électrolytes sans action sur le solvant, on obtient, à ces points d'inversion, l'isoconductibilité, la solution étant alors aussi conductrice que le solvant.

3° Les variations de conductibilité, augmentations ou diminutions, ont pu être ramenées à cinq types principaux, le passage de l'un à l'autre ayant lieu en général dans un ordre parfaitement déterminé; elles sont fonctions de la température et il n'existe aucun rapport entre elles et les variations correspondantes de la viscosité ou de l'abaissement du point de congélation.

4° Nous avons généralisé pour l'acide sulfurique pur la loi des conductibilités moléculaires, déjà établie par M. Bouty pour l'eau et l'acide azotique.

5° Nous avons montré que les solutions dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau étaient stables, que les équilibres chimiques s'y accomplissant n'étaient pas fonctions du temps et éprouaient avec la température des variations réversibles; l'équilibre ne dépend en outre que des quantités relatives des ions en présence, quelle que soit la forme sous laquelle ils ont été introduits dans la dissolution.

6° Nous avons essayé de donner de ces phénomènes une théorie simple, ne faisant appel qu'aux équilibres

chimiques ou aux équilibres entre les ions; les formules obtenues conduisent à des résultats concordant avec les faits expérimentaux.

7° Nous avons pu, enfin, montrer quelle était l'action de l'acide sulfurique sur les sulfates et les acétates, obtenir avec plus de précision certaines constantes physiques des corps employés et appliquer les phénomènes étudiés à la détermination de la solubilité du sulfate d'ammonium dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mai 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Aciers : préparation, propriétés ; leur constitution.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mai 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

39948

Quai des Grands-Augustins, 55.
